

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN
MEDIANTE TÉCNICAS DE MICROSCOPIA, DE
NANO-Y MICROESTRUCTURAS DE Sn O₂ Y TiO₂.**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

David Maestre Varea

Bajo la dirección de los doctores

Ana I. Cremades Rodríguez
Javier Piqueras de Noriega

Madrid, 2007

ISBN: 978-84-669-3117-5

© David Maestre Varea, 2007

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN MEDIANTE
TÉCNICAS DE MICROSCOPIA, DE NANO- Y
MICROESTRUCTURAS DE SnO₂ Y TiO₂

Memoria que presenta
DAVID MAESTRE VAREA
Para optar al título de
DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS
Dirigida por los profesores:
Ana I. Cremades Rodríguez
Javier Piqueras de Noriega

Madrid, 2007

A mi familia

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer de manera especial la confianza que en su día depositaron en mí Ana Cremades y Javier Piqueras. Espero que para vosotros, al igual que para mí, el resultado haya merecido la pena. Gracias por todo el esfuerzo y la dedicación empleados en la supervisión de esta tesis, pero sobre todo, gracias por vuestro tiempo.

Esta tesis doctoral ha sido parcialmente financiada gracias al apoyo del Ministerio de Educación y Ciencia mediante el proyecto de investigación MAT2000-2119. Parte de los resultados que conforman este trabajo fueron adquiridos en el C.A.I. de la Universidad Complutense de Madrid, así como durante mi estancia en el Departamento de Electrónica de la Universidad de Wuppertal (Alemania) bajo la supervisión del Prof. L. J. Balk y el Dr. Ralf Heiderhoff, a quienes agradezco su afectuosa acogida.

Agradezco a todos los miembros del Departamento de Física de Materiales el afecto recibido durante estos últimos años, y en especial a mis compañeros del grupo de investigación (Bianchi, Paloma, Carlos D, Pedro, Ana U. y Emilio) por haber conseguido que me sienta orgulloso y afortunado de pertenecer a un equipo. Vuestro ejemplo, enseñanzas e inestimable apoyo merecen que en gratitud os dedique gran parte de los logros alcanzados con este trabajo. Gracias en particular a Esther G. y Carlos R. por el trato tan entrañable y desinteresado mostrado durante estos años, y por iniciarme en el trabajo de laboratorio.

No puedo olvidar a todos aquellos con los que de un modo más o menos intenso, he compartido con entusiasmo las diferentes etapas de mi proceso de formación (Esther C., Manuel, Jan S., Jan G., Rodica, Clara, Mariana, Stefano, Marimona, Caroline, Giorgio y Alina). Gran parte de lo que he aprendido os lo debo a vosotros.

A todas las personas que por estar a mi lado durante este tiempo, han compartido las satisfacciones (que también las hay...) y tribulaciones inherentes a este trabajo, os agradezco que deis sentido a lo que hago. Gran parte de esta tesis también es vuestra. No podría nombrar a todos por falta de espacio, que no de ganas, pero al menos quiero dejar constancia de la gran deuda de gratitud que tendré siempre con mi gente de

Daimiel (Juan, David, Jesús, Paco, Isi, Chema, Pedro, Gus...por acompañarme desde un principio), mis amigos del Colegio Mayor (María, Raquel, Bea, Joako, Nenu, Chumo, Vane, Samu, Noemí, Helga, Leyre, Carmen...que me cambiasteis la vida) y mi grupo de la facultad (Elena, Fer, Juli, Roci, Teresa, Pili, Ana, Alba...¡arriba el candelabro!). Gracias por vuestra lealtad, comprensión, afecto, en ocasiones amor, y confianza.

Mención especial merecen Ceci, que me ha acompañado desde siempre, Pili a la que deseo toda la suerte y Rocío R. quien tuvo la culpa de que comenzase esta tesis doctoral...y el mérito de que la continuase.

Finalmente, GRACIAS a mis padres Antonio Félix y Josefa, y a mis hermanos Antonio José y Jesús, puesto que sin vuestro apoyo, cariño y esfuerzo jamás habría podido llegar hasta aquí. Por supuesto, a vosotros más que a nadie, va dedicada esta tesis.

ÍNDICE

Resumen	1
Abstract	3
Capítulo 1: INTRODUCCIÓN	5
1.1. Óxido de Estaño	6
1.2. Óxido de Titanio	10
1.3. Micro- y nanoestructuras alargadas de óxidos semiconductores: Técnicas de síntesis	13
1.4. Objetivos y organización de la tesis	15
Capítulo 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES	21
2.1. Muestras investigadas	21
2.1.1. Métodos de fabricación y tratamientos	22
2.1.2. Nomenclatura	25
2.2. Técnicas de caracterización	25
2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
2.2.2. Catodoluminiscencia (CL)	26
2.2.3. Corriente inducida por el haz de electrones en modo remoto (REBIC)...	31
2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	33
2.2.5. Difracción de rayos X	33
2.2.6. Dispersión de rayos X en energías	34
2.2.7. Medidas de resistividad	35
2.2.8. Microscopía y espectroscopia túnel de barrido (STM-STS)	36
2.2.9. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	39

Capítulo 3: CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE SnO₂	
SINTERIZADO EN ATMÓSFERA ESTÁTICA	43
3.1. Caracterización morfológica y estructural	43
3.1.1. Proceso de sinterizado	44
3.1.2. Molido mecánico	49
3.1.3. Discusión de resultados	55
3.2. Resultados de catodoluminiscencia	59
3.2.1. Temperatura de la muestra	61
3.2.2. Densidad de excitación	63
3.2.3. Potencial acelerador	65
3.2.4. Tiempo de molido	67
3.2.5. Temperatura de sinterizado	69
3.2.6. Tiempo de sinterizado	73
3.2.7. Orientación cristalina	74
3.2.8. Atmósfera de sinterizado	75
3.2.9. Discusión de resultados	83
3.3. Caracterización electrónica mediante REBIC	91
3.3.1. Muestras sinterizadas a 1200 °C	94
3.3.2. Muestras sinterizadas a 1500 °C	95
3.3.3. Discusión de resultados	101
3.4. Estudio de resistividad mediante la técnica de Van der Pauw	107
3.4.1. Discusión de resultados	109
3.5. Estudio mediante técnicas de microscopía de campo próximo	111
3.5.1. Muestras sinterizadas a 1000 °C	113
3.5.2. Muestras sinterizadas a 1200 °C	119
3.5.3. Muestras sinterizadas a 1000 °C tratadas en oxígeno	122
3.5.4. Muestras sinterizadas a 1200 °C tratadas en oxígeno	124
3.5.5. Muestras sinterizadas a 1500 °C	126
3.5.6. Muestras sinterizadas a 1500 °C tratadas en oxígeno	127
3.5.7. Discusión de resultados	128

Capítulo 4: CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO- Y NANOESTRUCTURAS ALARGADAS DE SnO₂..... 137

4.1. Introducción	137
4.1.1. Método experimental	139
4.2. Caracterización morfológica y estructural	140
4.2.1. Tratamientos simples	142
4.2.2. Tratamientos dobles	162
4.3. Resultados de microscopía de fuerzas atómicas	171
4.3.1. Tratamientos simples	172
4.3.2. Tratamientos dobles	174
4.4. Resultados de catodoluminiscencia	177
4.4.1. Tratamientos simples	178
4.4.2. Tratamientos dobles	188
4.5. Discusión de resultados	190

Capítulo 5: CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO- Y NANOESTRUCTURAS DE TiO₂ 207

5.1. Introducción	207
5.2. Muestras sinterizadas a partir de TiO₂	209
5.2.1. Caracterización morfológica y estructural	209
5.2.2. Resultados de catodoluminiscencia	220
5.3. Muestras sinterizadas a partir de TiN	225
5.3.1. Caracterización morfológica y estructural	225
5.3.2. Microanálisis de rayos X en dispersión de energías	235
5.3.3. Resultados de catodoluminiscencia	241
5.4. Discusión de resultados	245

Capítulo 6: CONCLUSIONES 257

6.1. Conclusiones	257
6.2. Conclusions	263

REFERENCIAS	269
--------------------------	------------

RESUMEN

En la presente tesis doctoral se exponen y discuten los principales resultados extraídos de la investigación realizada sobre muestras de SnO_2 y TiO_2 sinterizado, o en forma de micro- y nanoestructuras alargadas. Ambos materiales se encuentran entre los óxidos semiconductores más destacados, debido a sus interesantes propiedades físico-químicas y sus extendidas aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, sensores de gases o catalizadores. En la fabricación de las muestras hemos utilizado diversos tratamientos térmicos desarrollados en presencia de atmósferas estáticas o dinámicas. Las diferentes técnicas de caracterización empleadas en este estudio permiten describir la estructura y composición de las muestras, así como analizar sus propiedades eléctricas y de luminiscencia a escala micro- y nanométrica.

El completo estudio inicial realizado sobre muestras de SnO_2 en función de los parámetros que definen el proceso de sinterizado, permite establecer una correlación entre sus propiedades ópticas y electrónicas, y los defectos generados durante el tratamiento térmico. Hemos comprobado que la evolución morfológica con la temperatura de sinterizado culmina con el crecimiento de cristales de elevado tamaño y geometría bien definida. Este proceso conlleva un progresivo aumento en la resistividad de las muestras debido a la reducción en la concentración de vacantes de oxígeno. El análisis de la señal de catodoluminiscencia demuestra la existencia de tres bandas de emisión principales denominadas *banda naranja* (1.94 eV), asociada la presencia de vacantes de oxígeno, *banda verde* (2.25 eV) y *banda azul* (2.58 eV). Se ha prestado especial atención al análisis del comportamiento luminiscente y eléctrico de las fronteras de grano, puesto que estas regiones modulan la respuesta eléctrica del material. Este estudio se ha completado con una caracterización estructural de elevada resolución llevada a cabo mediante técnicas de microscopía de campo próximo, así como un análisis de las propiedades electrónicas locales de la superficie de las muestras, que en esta ocasión difieren de las del material masivo.

Asimismo hemos analizado las propiedades y evolución morfológica de nano- y microestructuras alargadas de SnO_2 y TiO_2 crecidas mediante un original método de evaporación-solidificación desarrollado en presencia de un flujo continuo de gas. En este caso las estructuras crecen sobre la propia superficie de la muestra, que actúa como fuente y sustrato, sin necesidad de emplear ningún catalizador o sustrato externo. Las

propiedades específicas que presentan estas estructuras de dimensiones micro- y nanométricas permiten ampliar y mejorar las aplicaciones del SnO_2 y el TiO_2 en dispositivos tecnológicos tales como sistemas nanoelectrónicos o cristales fotónicos, además de avanzar en la investigación de fenómenos cuánticos. En la actualidad existe un creciente interés en el desarrollo de estudios de investigación, como el aquí expuesto, capaces de describir y caracterizar estas micro- y nanoestructuras, así como optimizar sus correspondientes métodos de síntesis.

Hemos crecido microtubos y varillas de SnO_2 en función de la temperatura a la que se desarrolle el tratamiento. Estas estructuras presentan una intensidad de luminiscencia superior al resto de la muestra. En concreto, los tubos así crecidos se comportan como microlinternas, puesto que su interior exhibe una elevada señal de catodoluminiscencia centrada en 2.58 eV. Si bien existen apreciables diferencias morfológicas entre el interior nanoestructurado y las caras externas uniformes de estos microtubos, el proceso de crecimiento de ambas superficies es análogo, desarrollándose mediante nanoestructuras unidimensionales orientadas. Igualmente hemos conseguido promover el crecimiento bidimensional nanoestructurado, al modificar el tratamiento térmico.

En el caso del TiO_2 , se han crecido tanto estructuras alargadas, como escalonadas en forma de pirámides. Las medidas de catodoluminiscencia demuestran la existencia de bandas de emisión, tanto en la región visible del espectro electromagnético (2.40 eV y 1.80 eV), como en la cercana al infrarrojo (1.52 eV). Estas emisiones están relacionadas con vacantes de oxígeno y defectos superficiales, así como con intersticiales Ti^{3+} . Finalmente, hemos optimizado el método de síntesis, empleando TiN como precursor. De este modo conseguimos crecer un gran número de nanohilos y nanoagujas de TiO_2 (rutilo), cuyo análisis demuestra la presencia nitrógeno en un pequeño porcentaje atómico, lo que ampliaría fundamentalmente la actividad fotocatalítica de este material y por tanto sus aplicaciones.

ABSTRACT

The aim of this work is the study of sintered samples and elongated micro- and nanostructures of SnO_2 and TiO_2 . Both materials are considered to be among the most outstanding semiconductor oxides, due to their interesting physical and chemical properties that make them suitable for many important applications such as optoelectronic devices, gas sensors or catalysts. The samples have been fabricated by different thermal treatments developed with or without the presence of a gas flow. The morphology and stoichiometry, as well as the electric and optical properties, have been analyzed by means of different characterization techniques in the micro and nanometric range.

Firstly a wide study of sintered SnO_2 samples have been performed as a function of the sintered process parameters, thus allowing to establish a correlation between optical and electrical properties and defects generated during the thermal treatment. As we describe, the structural evolution concludes with the appearance of big size geometrical crystals. During this process, a resistivity increase is involved due to the decrease of the oxygen vacancies concentration. The cathodoluminescence analysis demonstrates the presence of three main emissions centered at 1.94 eV (*orange band*), related to the presence of oxygen vacancies, 2.25 eV (*green band*) and 2.58 eV (*blue band*). Special attention have been paid to the study of the luminiscent and electrical behaviour of grain boundaries, as these regions control the electrical response of the material. Finally a high resolution structural characterization has been carried out by using different near field microscopy and spectroscopy techniques, studying as well the local electrical properties of the surface, which in this case differ from those of the bulk.

SnO_2 and TiO_2 elongated nano- and microstructures have been also studied. These structures have been grown using an original vapor-solid method involving a gas flow. With this method the structures grow on the sample surface, which acts as a source and as a substrate, avoiding the use of foreign substrates or catalysts. Nowadays the fabrication and characterization of this kind of structures in form of nanowires, nanorods or nanotubes, are topics of ongoing research due to their potential applications in nanoelectronic systems, as for instance nanoelectronic devices or photonic crystals, as well as in the understanding of quantum phenomena.

In this work, SnO₂ microtubes and rods have been grown as a function of the temperature used during the treatment. The cathodoluminescence signal intensity of these micro- and nanostructures is higher than the observed on the rest of the sample. Furthermore, the inner surfaces of these tubes emit with higher cathodoluminescence intensity than the external ones. The external faces of the tubes are normally flat, while the interior can present scaled or layered appearances depending on the stages of the growth process. However, an analogous growth mechanism exists in both external and internal surfaces, carried out by adding well oriented unidimensional nanostructures. Two dimensional growth have been also achieved, by using different thermal treatments.

Moreover, TiO₂ elongated nano- and microstructures, as well as nanoterraces and pyramidal structures, have been also grown using this original method. The cathodoluminescence study shows the presence of visible (1.80 eV and 2.40 eV) and near infrared emissions (1.52 eV), related to the presence of oxygen vacancies and surface states, as well as Ti³⁺ interstitials. Finally using TiN as a precursor, was found to favour the growth of TiO₂ (rutile) nanowires and nanoneedles in a higher concentration. A small amount of nitrogen has been detected in these structures.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La extensa variedad de propiedades físico-químicas que presentan los óxidos semiconductores en función de la deficiencia de oxígeno y la presencia de cationes con estados de valencia mixta (transparencia óptica en el visible, elevada conductividad eléctrica, actividad catalítica...), les convierten en interesantes materiales con los que impulsar el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas, además de progresar en investigación básica. Tal es el caso de los óxidos de estaño y de titanio analizados en este trabajo. En la actualidad, ambos materiales han cobrado especial relevancia debido al desarrollo de nuevas técnicas capaces de crecer y caracterizar estructuras con dimensiones micro- y nanométricas. Las excepcionales propiedades que presentan estas nuevas estructuras, permiten ampliar la funcionalidad de estos óxidos en múltiples

aplicaciones tecnológicas tales como dispositivos nanoelectrónicos, sistemas ópticos, sensores de gases o cristales fotónicos. En nuestro trabajo hemos desarrollado un nuevo método de síntesis de nano- y microestructuras de SnO_2 y TiO_2 , analizando las propiedades estructurales, eléctricas y de luminiscencia de las estructuras semiconductoras resultantes en relación con las del material masivo.

1.1. ÓXIDO DE ESTAÑO

El óxido de estaño, o SnO_2 , presenta una única fase estable denominada *casiterita* (forma mineral) o rutilo. Este óxido semiconductor cristaliza en estructura tetragonal *rutilo*, con grupo espacial de simetría $D_{4h}^{14}(P4_2/mnm)$. Según esta disposición, los átomos de oxígeno ocupan el centro de un octaedro casi regular constituido por los átomos de estaño. Por lo tanto, cada átomo de oxígeno se halla rodeado por tres átomos de estaño dispuestos aproximadamente en forma de triángulo equilátero, como se aprecia en la imagen de la figura 1.1.

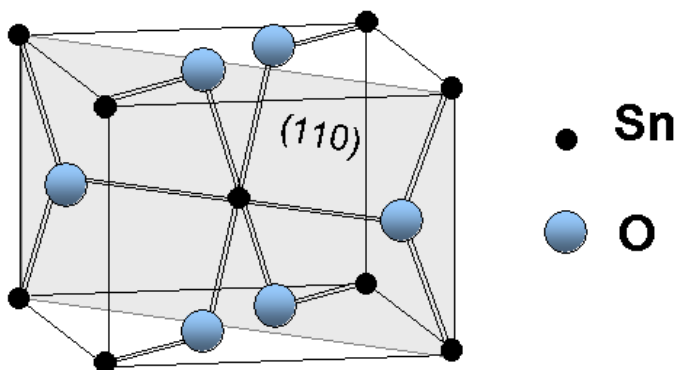


Figura 1.1. Estructura de la celda unidad del SnO_2 (rutilo)

Su celda unidad se compone de dos átomos de estaño y cuatro de oxígeno. Los cationes Sn^{4+} ocupan las posiciones $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, mientras que los aniones O^{2-} están localizados a $\pm (u,u,0)$ y $\pm (\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$, tomando u un valor de 0.307. Los parámetros de red que definen la estructura tetragonal del SnO_2 adquieren valores ^{1,2} de: $a = b = 4.7382 \text{ \AA}$, $c = 3.1871 \text{ \AA}$.

El SnO_2 es un semiconductor tipo n, con un intervalo de energías prohibido (directo) de 3.6 eV a 300 K. Presenta una elevada transparencia en el rango visible del espectro electromagnético, además de una buena estabilidad química y mecánica. Las vacantes de oxígeno son los defectos intrínsecos que aparecen con mayor frecuencia en su estructura. En la siguiente tabla se resumen algunas de sus propiedades más relevantes.

Estructura cristalina	Tetragonal, rutilo $\text{P4}_2\text{mm}$
Densidad (300 K)	6.99 g/cm ³
Punto de fusión	1650 °C
Intervalo de energías prohibidas (300 K)	3.6 eV (directo)
Índice de refracción	1.94
Constante dieléctrica	2.5 - 3.9
Movilidad de electrones	15-50 cm ² /Vs

Tabla 1.1. Resumen de las propiedades más relevantes del SnO_2 .

El estudio del SnO_2 está motivado fundamentalmente por las múltiples aplicaciones que posibilitan sus adecuadas propiedades físico-químicas. Cabe destacar especialmente su extendido uso como sensor de gases, conductor transparente y catalizador.

En concreto, el SnO_2 pertenece a una familia de materiales que combinan una elevada conductividad eléctrica con una alta transparencia óptica en el rango visible del espectro electromagnético (*TCO*; *Transparent Conducting Oxides*). Esta característica les hace adecuados en dispositivos que requieran la presencia de contactos eléctricos que no obstaculicen el paso de luz visible, como es el caso de electrodos en células solares o transistores de efecto campo transparentes^{3,4}. El elevado intervalo de energías prohibidas del SnO_2 dificulta las transiciones interbanda en el rango visible. Además el SnO_2 debería comportarse como un aislante en su forma estequiométrica. Sin embargo, su usual forma no estequiométrica marcada por la señalada presencia de vacantes de oxígeno, le transforman en un buen conductor degenerado. La energía de formación de estos defectos intrínsecos es muy reducida⁵, de modo que generalmente aparecen en

elevada concentración en la estructura del SnO_2 . Estos defectos generan niveles donadores poco profundos bajo la banda de conducción del SnO_2 responsables de su conductividad tipo n. Además, la concentración de portadores de carga y por tanto la conductividad, pueden incrementarse mediante la adición de dopantes como Sb, Pt o F. Debido a estas propiedades, el SnO_2 se ha empleado en la fabricación de células solares. Generalmente los frontales de estos dispositivos están recubiertos de electrodos transparentes a la luz solar, consiguiendo así aumentar su área efectiva. Las aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos suelen requerir que se maximice la transparencia óptica en el visible, a la vez que se mantiene una mínima resistencia eléctrica. El SnO_2 es uno de los materiales más extensamente utilizados en la fabricación de estos dispositivos, debido además a su buena estabilidad térmica y a su bajo coste.

Otra importante propiedad del SnO_2 es su elevada reflectividad a la luz infrarroja, manteniendo a la vez su transparencia en el visible. Por lo general el borde de absorción de plasma de este material se encuentra en la región del infrarrojo, por lo que las radiaciones con longitudes de onda superiores serán reflejadas. El SnO_2 se emplea por tanto en filtros de infrarrojo, transparentes a la luz visible. Esta frecuencia de plasma puede modificarse en función de los elementos con los que se dope el material, de modo que se transmita un mayor o menor intervalo energético del espectro solar, ampliando en consecuencia las aplicaciones del SnO_2 . Así, por ejemplo en arquitectura se emplean ventanas recubiertas con SnO_2 que dejan pasar la luz, a la vez que aíslan el edificio térmicamente y aumentan la eficiencia energética. En el caso de dispositivos electrocrómicos, estas propiedades ópticas pueden modificarse en función del voltaje aplicado. Además, debido a su elevada estabilidad térmica, el SnO_2 se emplea en la fabricación de ventanas de hornos.

El empleo del SnO_2 como catalizador, posee igualmente notable relevancia ^{6, 7}. Las superficies del SnO_2 son fácilmente reducibles y reoxidables mediante reacciones de catálisis. Generalmente los procesos de oxidación en superficie siguen el mecanismo de Mars-van-Krevelen, según el cual las moléculas adsorbidas se oxidan tomando oxígeno de la red del catalizador, que posteriormente se reoxida empleando el oxígeno atmosférico. En el caso del SnO_2 , este fenómeno es posible, básicamente por la multivalencia del Sn, que facilita la transformación reversible de superficies estequiométricas compuestas por Sn^{4+} a superficies reducidas con Sn^{2+} , siendo ambas

energéticamente estables. La actividad catalítica del SnO_2 depende a su vez de la orientación cristalina que presente la superficie.

Sin embargo la aplicación más extendida del SnO_2 se basa en su capacidad de detección de gases. Durante los últimos años, el SnO_2 ha sido el material más extensamente empleado como sensor de gases, con múltiples aplicaciones a nivel industrial y doméstico, en dispositivos de alarmas o detectores de contaminantes. Generalmente el SnO_2 se emplea en la detección de CO , CO_2 , H_2 , alcoholes, H_2O , NH_3 , O_2 y NO_x entre otros. La reacción entre un semiconductor y el ambiente gaseoso en el que se encuentre, provoca una modulación en su conductividad. En el caso del SnO_2 , la forma dispersa de su banda de conducción de tipo $-s$, con el mínimo en el punto Γ de la zona de Brillouin, junto a la elevada movilidad de los portadores de carga debido a su débil masa efectiva, provoca que cualquier variación en la concentración de portadores genere un drástico y ponderable cambio en su conductividad. Mediante este proceso, las moléculas adsorbidas en su superficie capturan electrones, lo que resulta en la aparición de una región de carga, así como un campo eléctrico asociado. Este campo es el responsable del consecuente doblado de bandas de energía en el semiconductor y la aparición de barreras de potencial entre granos adyacentes. Por lo general, las barreras de potencial creadas en las fronteras de grano controlan los mecanismos de conductividad del material. De este modo se generan notables variaciones en la resistividad del SnO_2 que pueden modularse como respuesta eléctrica ante la presencia del gas analizado. En el caso de la detección de gases oxidantes o reductores, los procesos de adsorción de oxígeno en la superficie del SnO_2 poseen especial relevancia. En general el oxígeno molecular atmosférico es quimiadsorbido en forma de especies iónicas (O^{2-} , $\text{O}^- \dots$), apareciendo en la superficie una carga extra variable en función de la atmósfera con la que reaccione. Al aumentar la carga acumulada en las fronteras de grano, se incrementa la altura de las barreras de potencial, dificultando de este modo los mecanismos de conductividad eléctrica.

La mayoría de detectores funcionan a temperaturas elevadas, por lo que cobra especial relevancia la estabilidad térmica del SnO_2 . La sensibilidad, así como la selectividad del SnO_2 ante diferentes gases, dependerán de las condiciones a las que ocurra la reacción. Además, la sensibilidad de detección puede incrementarse disminuyendo el tamaño de partícula, dopando con elementos metálicos o modificando la temperatura a la que se encuentre el detector.

El SnO_2 también se comporta como un material varistor, de modo que puede emplearse para suprimir elevados voltajes de transición. En su caso la respuesta de la densidad de corriente ante un campo eléctrico no es lineal, por lo tanto su resistencia varía en función del campo eléctrico aplicado⁸, debido fundamentalmente a las barreras de potencial asociadas a las fronteras de grano. Cuando aparece un transitorio, el varistor es capaz de modificar su resistencia de un valor alto a otro bajo, protegiendo de este modo los componentes sensibles de un circuito.

Además de las citadas aplicaciones, el SnO_2 se emplea en otros múltiples dispositivos tecnológicos, como paneles ópticos, detectores de infrarrojo, diodos emisores de luz, sustratos, pantallas planas, descongelantes o circuitos de seguridad. En nuestro trabajo se caracterizan y analizan las propiedades que posibilitan algunas de estas interesantes aplicaciones del SnO_2 , estudiando además su dependencia en función de los diversos parámetros que determinan los tratamientos térmicos y mecánicos a los que han sido sometidas las muestras.

Algunos de estos dispositivos, así como otras nuevas aplicaciones, requieren el uso de materiales con dimensiones micro- y nanométricas. Así, en el caso de los sensores de gases, las nanoestructuras aumentan la relación superficie-volumen, y por tanto la eficiencia de respuesta ante distintas atmósferas. Igualmente se ha comprobado la funcionalidad del SnO_2 en guías de luz y transistores de efecto campo⁹. El desarrollo de nuevas micro- y nanoestructuras, como las caracterizadas en nuestro trabajo, permitirá controlar y ampliar la funcionalidad del SnO_2 en nuevos dispositivos.

1.2. ÓXIDO DE TITANIO

El TiO_2 ha sido uno de los sistemas monocristalinos investigados con mayor profusión durante las últimas décadas, empleándose con frecuencia como modelo para el estudio de otros materiales. El óxido de titanio puede cristalizar en tres estructuras diferentes: una fase estable *Rutilo* (tetragonal), y dos fases metaestables denominadas *Anatasa* (tetragonal) y *Brooquita* (ortorrómbico). Estas dos últimas fases se transforman

irreversiblemente en rutilo a temperaturas superiores a 700 °C. Igualmente existen otras estructuras menos estudiadas, como la *cotunita*, que corresponde a uno de los materiales policristalinos de mayor dureza ¹⁰. Sin embargo, debido a sus interesantes propiedades y aplicaciones, la fase rutilo ha sido la única analizada en este trabajo.

La fase rutilo cristaliza en estructura tetragonal ¹¹, con grupo espacial de simetría ($D_{4h}^{14} - P4_2 / mnm$). Esta única fase estable del TiO_2 presenta una estructura similar a la descrita anteriormente en el caso del SnO_2 , sin embargo en esta ocasión los parámetros de red que definen este sistema adquieren valores de $a = b = 4.584 \text{ \AA}$; $c = 2.953 \text{ \AA}$. El óxido de titanio posee un marcado carácter iónico. Al igual que el SnO_2 , el óxido de titanio se comporta generalmente como un semiconductor tipo n, presentando un intervalo de energías prohibidas (indirecto) a 300 K de 3.05 eV ¹². Los defectos que aparecen con mayor frecuencia en este óxido semiconductor corresponden a vacantes de oxígeno, y fundamentalmente intersticiales de titanio (Ti^{3+} , Ti^{4+}), además de defectos extensos. Las principales propiedades del TiO_2 (rutilo) aparecen resumidas en la tabla 1.2.

Estructura cristalina	Tetragonal; rutilo ($D_{4h}^{14} - P4_2 / mnm$)
Densidad (300 K)	4.25 g/cm ³
Punto de fusión	1840 °C
Intervalo de energías prohibidas (300 K)	3.05 eV
Índice de refracción	2.65
Constante dieléctrica	9.0 - 89.8
Movilidad electrones	0.1-1 (cm ² /Vs)

Tabla 1.2. Resumen de las propiedades más relevantes del TiO_2 (rutilo).

Las propiedades y aplicaciones más relevantes del óxido de titanio, están relacionadas habitualmente con procesos asociados a su superficie. Desde el punto de vista tecnológico, una de las propiedades más atractivas del TiO_2 consiste en su demostrada actividad fotocatalítica. Debido al carácter semiconductor del TiO_2 , los pares electrón-hueco generados mediante irradiación solar pueden separarse, de modo que los portadores de carga resultantes logren migrar a la superficie y reaccionar con las

moléculas adsorbidas. Mediante sus estudios sobre procesos de fotólisis de H_2O , Fujishima y Honda ¹³ comprobaron experimentalmente como el agua puede disociarse en hidrógeno y oxígeno sobre electrodos de TiO_2 sin necesidad de aplicar ningún voltaje externo, resultando así en un interesante método de producción de energía. Los estados superficiales del TiO_2 desarrollan un papel primordial en el proceso de descomposición de agua en H_2 y O_2 . La base de estos dispositivos fotocatalíticos reside en las reacciones químicas o de transferencia de carga entre la superficie y las moléculas adsorbidas. En la actualidad, el estudio de las propiedades fotoeléctricas y fotoquímicas del TiO_2 conlleva un elevado interés científico y tecnológico. La actividad fotocatalítica del TiO_2 puede modificarse mediante el dopado con diferentes elementos. En nuestro trabajo se han crecido y caracterizado nanoestructuras de TiO_2 dopadas con nitrógeno, puesto que la presencia de este elemento permite ampliar la respuesta óptica del material al rango visible del espectro electromagnético.

Al irradiar la superficie del TiO_2 se producen otras múltiples e interesantes reacciones. Uno de los campos en los que más se ha empleado el TiO_2 es en la degradación fotoasistida de moléculas orgánicas. En general estas moléculas adsorbidas en su superficie se descomponen en CO_2 y H_2O . Este fenómeno, junto a la elevada resistencia a la fotocorrosión que presenta el TiO_2 , le capacitan en múltiples aplicaciones tales como dispositivos de purificación de agua ¹⁴, desinfección en hospitales ¹⁵, recubrimientos autolimpiables ¹⁶ o protectores marmóreos ¹⁷. Incluso se ha investigado como la introducción de TiO_2 en organismos vivos y la posterior iluminación con luz cercana al U.V, puede alterar el desarrollo de células tumorales ¹⁸⁻²⁰.

El elevado índice de refracción del óxido de titanio, así como su elevada transmitancia en el visible y el infrarrojo cercano, posibilitan su uso en la fabricación de guías de onda y recubrimientos antirreflectantes. Igualmente se ha empleado en múltiples dispositivos ópticos como filtros o espejos dieléctricos para láseres ²¹. Además de un elevado índice de refracción, el TiO_2 presenta muy reducidos índices de toxicidad por lo que ha sido ampliamente utilizado como pigmento. Al igual que el SnO_2 , el TiO_2 también se emplea en células fotovoltaicas, para la conversión de luz solar en energía eléctrica, así como en sensores de gases, si bien no de un modo tan extendido.

A pesar de no ser un material con propiedades magnéticas, el TiO_2 puede transformarse en ferromagnético al doparse con átomos de Co. De esta forma, mantiene sus propiedades semiconductoras (como una elevada transparencia óptica) junto al ferromagnetismo a temperatura ambiente, lo que le convierte en un interesante candidato en dispositivos de espintrónica²².

Al igual que el SnO_2 , el TiO_2 también se comporta como material varistor, mostrando por lo tanto una respuesta eléctrica no-ohmica²³. Sin embargo el TiO_2 igualmente se emplea en otras múltiples aplicaciones como recubrimientos anticorrosión, productos farmacéuticos o materiales cerámicos. Además es un material biocompatible lo que le hace útil en implantes óseos.

El TiO_2 es uno de los candidatos a reemplazar al SiO_2 en dispositivos MOSFET²⁴, debido fundamentalmente a su elevada constante dieléctrica. Su empleo en estos dispositivos requiere el desarrollo de materiales con dimensiones micro- y nanométricas. Del mismo modo, algunas relevantes aplicaciones del TiO_2 , como cristales fotónicos^{25, 26}, células fotoelectroquímicas²⁷ o nanocerámicas²⁸ también requieren dimensiones micro- y nanométricas.

1.3. MICRO- Y NANOESTRUCTURAS ALARGADAS DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES: TÉCNICAS DE SÍNTESIS

En la actualidad la síntesis y caracterización de micro- y nanoestructuras comprende un campo de investigación en vigente desarrollo y evolución debido al notable interés suscitado por sus múltiples aplicaciones científicas y tecnológicas, así como a su determinante contribución en el estudio y comprensión de teorías cuánticas. El notable avance experimental alcanzado en los últimos años, ha permitido el desarrollo de nuevas técnicas capaces de analizar a escala nanométrica la morfología y propiedades de estas estructuras, así como optimizar sus procesos de crecimiento y posterior manipulación, ampliando de este modo su funcionalidad.

Al reducir las dimensiones de estas estructuras hasta alcanzar tamaños micro- y nanométricos, igualmente disminuye la escala de los fenómenos analizados, por lo que en ocasiones deberán incluirse fenómenos cuánticos en su estudio. Las propiedades físicas y químicas de los materiales varían considerablemente en función de sus dimensiones. Así, en el caso de los óxidos semiconductores se ha comprobado experimentalmente como al disminuir de tamaño, éstos mejoran considerablemente sus propiedades mecánicas, aumentando su flexibilidad y extensibilidad plástica^{29, 30}. Del mismo modo, en el caso de los sensores de gases, la elevada relación superficie-volumen que presentan los sistemas nanoestructurados, incrementa significativamente su eficiencia y sensibilidad a la interacción con gases³¹. Los fenómenos cuánticos amplían las posibilidades de aplicación de estos materiales en dispositivos SET (*Single Electron Transistor*)³², cristales fotónicos³³ o microláseres³⁴.

En general, la síntesis controlada de materiales nanoestructurados funcionales con unas dimensiones y morfología adecuados, posibilita su aplicación en múltiples dispositivos de elevado interés tecnológico tales como fotodetectores, diodos emisores de luz (LED), nanotransistores, dispositivos de lógica óptica o electrónica molecular, entre otros muchos³⁵⁻³⁸. Por lo tanto, el estudio de los procesos de crecimiento y caracterización de micro- y nanoestructuras representa un impulso básico en el desarrollo de la nanociencia y tecnología.

En la actualidad se han conseguido generar micro- y nanoestructuras alargadas de múltiples óxidos semiconductores (Ga_2O_3 , ZnO , MgO , GeO_2 , SiO_2 , In_2O_3 ...) ³⁹⁻⁴² y en formas tan diversas como hilos, cintas, agujas o tubos. Generalmente los diferentes métodos de crecimiento empleados en su obtención se basan en procesos físicos, químicos o activados catalíticamente. Las primeras técnicas de síntesis de este tipo de materiales nanoestructurados desarrolladas en los años 60, incluían procesos de evaporación térmica. Así, en 1964 Wagner et al.⁴³ consiguieron crecer nanovarillas de Si empleando Au como catalizador. Sus estudios proponen un método denominado VLS (*Vapor-Liquid-Solid*), mediante el que se desarrolla un crecimiento unidimensional a partir de la aleación sobresaturada de Au+Si. Posteriormente, durante la década de los 90, los métodos de síntesis de este tipo de materiales incluyeron el uso de técnicas de fotolitografía⁴⁴ y microscopías de superficie⁴⁵. Sin embargo, si bien estos métodos permitieron la generación y estudio fundamental de estas nanoestructuras alargadas, no

consiguieron prosperar en el desarrollo de nuevas aplicaciones. Otros reconocidos métodos de crecimiento de materiales en forma de nanohilos, varillas o láminas son aquellos basados en reacciones químicas como pirólisis, métodos hidrotérmicos o reacciones activadas mediante complejos precursores ⁴⁶⁻⁴⁸. En la actualidad se ha desarrollado considerablemente la síntesis mediante procesos como el sputtering, la ablación laser ^{49, 50}, la deposición en fase vapor (CVD), el enfriamiento por expansión sónica, la deposición por láser pulsado (PLD) ^{51, 52} o los métodos de evaporación térmica denominados Vapor-Liquid-Solid (VLS) o Vapor-Solid (VS). De entre ellos destaca el VLS, como uno de los empleados con mayor asiduidad. Este método se caracteriza por la presencia del metal catalizador en el extremo final de las estructuras resultantes. Sin embargo, los procesos de crecimiento utilizados en nuestro trabajo tan sólo involucran mecanismos de evaporación-solidificación (método *vapor-solid* o VS), sin incluir ningún catalizador, ni sustrato externo. A diferencia de otros métodos, en nuestro caso el crecimiento de micro- y nanoestructuras alargadas se desarrolla sobre la propia superficie de la muestra. Las estructuras así crecidas presentan una apariencia controlable en función de los parámetros que definen el tratamiento térmico, generando en ocasiones una morfología que difiere de la obtenida mediante otros métodos.

1.4. OBJETIVOS Y ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

En el presente trabajo se han crecido y caracterizado muestras de SnO₂ y TiO₂ fabricadas mediante procesos de sinterizado en presencia de atmósferas estáticas y dinámicas. Estos últimos tratamientos generan el crecimiento de micro- y nanoestructuras alargadas. En el proceso de caracterización se han empleado básicamente técnicas de microscopía electrónica. De este modo, mediante la utilización de un microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope; SEM*) se analiza la morfología de las muestras. El estudio de su microestructura y composición se ha llevado a cabo mediante medidas de microscopía de transmisión (*Transmission Electron Microscopy; TEM*), así como difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction; XRD*) y dispersión de rayos X en energías (*Energy Dispersive X-Ray Microanalysis; EDX*). Un análisis más detallado de la microtopografía superficial, así como de las propiedades

electrónicas en superficie se ha llevado a cabo mediante técnicas de microscopía de campo próximo, como la microscopía y espectroscopia túnel (*Scanning Tunneling Microscopy - Scanning Tunneling Spectroscopy; STM-STs*) y la microscopía de fuerzas atómicas (*Atomic Force Microscopy; AFM*). Finalmente se han estudiado las propiedades de luminiscencia y eléctricas de las muestras mediante técnicas de catodoluminiscencia (CL), REBIC (*Remote Electron Beam Induced Current*) y medidas de resistividad.

Uno de los principales objetivos de este trabajo consiste en desarrollar un completo estudio de las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas del SnO_2 , analizando sus variaciones y singularidades en función del proceso de sinterizado al que se haya sometido cada muestra. De este modo se pretende avanzar en el conocimiento y control de las propiedades del SnO_2 , así como en la comprensión de la relación existente entre los defectos presentes en su estructura y el consecuente comportamiento óptico y electrónico. Si bien el óxido de estaño ha sido un material extensamente estudiado, en la actualidad aún existen cuestiones sin resolver en relación a la evolución de sus propiedades en función de los diversos parámetros que definen el proceso de sinterizado, como son la temperatura, el tiempo o la atmósfera empleada. En nuestro caso hemos investigado la influencia de éstos y otros factores, mediante la utilización de un variado número de técnicas de caracterización capaces de describir la topografía de las muestras, así como de procurar la identificación y estudio de los procesos y defectos responsables de su actividad eléctrica y su respuesta luminiscente. Las técnicas de catodoluminiscencia y REBIC apenas se han empleado en la caracterización de muestras de SnO_2 , de modo que los resultados obtenidos en nuestro trabajo ofrecen información adicional con la que profundizar en la comprensión del comportamiento asociado a las fronteras de grano y completar el estudio de este material.

Igualmente se pretende desarrollar un estudio estructural de elevada resolución sobre la superficie de muestras de SnO_2 sinterizado, junto a un análisis a escala nanométrica de la evolución de sus propiedades electrónicas locales en superficie. Este estudio complementario permite establecer una correlación entre estos resultados y los representativos del material masivo, proporcionados mediante técnicas convencionales de caracterización a mayor escala. Para tal cometido, hemos empleado fundamentalmente técnicas de microscopía de campo próximo (STM y AFM). La extensión de las técnicas de caracterización a la escala nanométrica posee un gran

interés, debido a las relevantes propiedades de los nuevos fenómenos analizados, asociados generalmente a procesos en superficie. En la actualidad el creciente desarrollo de sistemas con dimensiones nanométricas, requiere el uso de técnicas de caracterización, como las empleadas en nuestro trabajo, capaces de alcanzar elevada resolución.

Otro de los objetivos centrales de este trabajo consiste en investigar las propiedades y evolución morfológica de micro- y nanoestructuras alargadas de SnO_2 . Con esta finalidad se ha desarrollado un método de síntesis original que permite crecer estructuras con dimensiones micro- y nanométricas de un modo eficaz y reproducible. De este modo analizamos los mecanismos y fenómenos físicos responsables de las nuevas propiedades a escala micro- y nanométrica de las estructuras alargadas resultantes, en comparación con las representativas de la superficie y el material masivo. El análisis de las variaciones en las propiedades de estas estructuras en función de los diferentes parámetros que determinan el tratamiento, nos permite ampliar la comprensión de los procesos involucrados en el desarrollo del proceso de síntesis, así como completar y optimizar el método de crecimiento de micro- y nanoestructuras. El creciente interés existente en la actualidad en el desarrollo de dispositivos que requieran dimensiones reducidas, precisa estudios que analicen e innoven en el desarrollo de métodos de síntesis, como los expuestos en nuestro trabajo.

Finalmente se han analizado las propiedades de micro y nanoestructuras de TiO_2 crecidas mediante este mismo método de síntesis. De este modo se pretende completar el conocimiento de los fenómenos involucrados en el desarrollo de nano y microestructuras, así como ampliar las posibles aplicaciones de este material. La caracterización de la señal de luminiscencia asociada a estas micro- y nanoestructuras permite analizar la evolución de los defectos responsables de esta señal durante el proceso de crecimiento. Además se ha investigado un grupo concreto de estructuras alargadas crecidas empleando TiN como precursor. La caracterización morfológica, química y de catodoluminiscencia permite detectar la presencia de nitrógeno en las estructuras resultantes, así como identificar las posibles variaciones inducidas en sus propiedades. En la actualidad existe un creciente interés en el desarrollo de este tipo de materiales, al haberse demostrado que la presencia de nitrógeno mejora la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

La presentación y análisis de los principales resultados obtenidos en este trabajo, así como la exposición de las conclusiones extraídas a partir de ellos, se han organizado en los 6 capítulos descritos a continuación.

- En este primer capítulo, se introducen las propiedades y aplicaciones más relevantes de los dos materiales investigados (SnO_2 y TiO_2), además de una breve introducción acerca del estado actual en el desarrollo de métodos de crecimiento de materiales nano- y micrométricos, así como de sus aplicaciones más significativas. Igualmente se presentan los objetivos más relevantes que justifican este trabajo.

- En el segundo capítulo se describen las muestras analizadas en este trabajo, así como las diferentes técnicas y sistemas experimentales empleados en su estudio. Este capítulo incluye además una breve descripción del método de fabricación de muestras desarrollado en presencia de atmósferas estáticas y dinámicas.

- El capítulo 3 analiza la variación de las propiedades estructurales, electrónicas y de luminiscencia de muestras de SnO_2 sinterizadas en presencia de atmósferas estáticas. Para tal estudio se han empleado técnicas de SEM, TEM y XRD, junto a REBIC, medidas de resistividad y CL. También se han empleado técnicas de microscopías de campo próximo con las que analizar la superficie de estas muestras con mayor resolución. Se discute la influencia del proceso de sinterizado en la evolución de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del SnO_2 a escala micro- y nanométrica.

- En el capítulo 4 se describe el método de evaporación-solidificación en presencia de una atmósfera dinámica desarrollado en este trabajo, con el que se han conseguido crecer nano- y microestructuras alargadas de SnO_2 . Igualmente se analiza la morfología y propiedades de estas estructuras resultantes mediante SEM, XRD, CL y AFM, comparando estos resultados con los obtenidos en el capítulo 3.

- La aplicación de este método de crecimiento a muestras de TiO_2 , se desarrolla en el quinto capítulo. Las micro- y nanoestructuras así generadas se analizan de nuevo

mediante técnicas de SEM, CL, EDX y XRD. En esta ocasión se describen además las variaciones inducidas en la morfología y propiedades de las estructuras resultantes, así como el efecto de la presencia de nitrógeno, al modificar el proceso de crecimiento incluyendo un nuevo precursor (TiN).

- En el capítulo 6 se exponen las principales conclusiones derivadas del análisis de los resultados expuestos en este trabajo.

Capítulo 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1. MUESTRAS INVESTIGADAS

En este trabajo se han analizado muestras de óxido de estaño (SnO_2) y óxido de titanio (TiO_2). Las muestras de SnO_2 se han fabricado a partir de polvo comercial (Aldrich Chem. Comp. Inc.) de un 99.9 % de pureza. En el caso del TiO_2 se han analizado tanto muestras crecidas a partir de polvo de TiO_2 comercial (Aldrich. Chem. 99.9 %), como empleando polvo de TiN (Aldrich Chem. 99.99 %), en el caso particular de algunas muestras descritas en el capítulo 5.

2.1.1. Método de fabricación y tratamientos

El polvo de partida se compacta aplicando una presión mediante un troquel de acero templado. De este modo se consiguen generar muestras en forma de pastillas de 7 mm de diámetro por 2 mm de espesor. Algunas de estas muestras se componen de polvo previamente molido en un molino centrífugo (Retsch S100) de bolas de ágata de 20 mm de diámetro, con objeto de reducir y homogeneizar el tamaño de los granos que lo componen.

Una vez elaboradas, las pastillas se colocan sobre una barquilla de alúmina y se someten a un tratamiento térmico de sinterizado, realizado en un horno Carbolite RF 15/3 o en un CHESA 4800. Los hornos disponen de una entrada externa de gases, lo que permite realizar tratamientos en presencia de una atmósfera gaseosa controlada (figura 2.1).

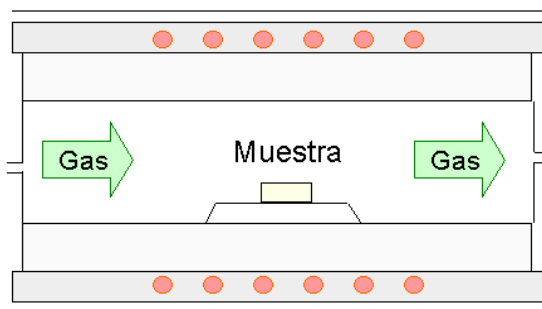


Figura 2.1. Esquema del horno empleado en los tratamientos de sinterizado.

En el desarrollo de este trabajo se han llevado a cabo diversos tipos de tratamientos, como los descritos a continuación.

- Tratamientos simples

Estos tratamientos constan de un único ciclo dividido en tres etapas. Una inicial donde la temperatura se eleva a razón de 18 °C/min hasta alcanzar la temperatura deseada, una etapa intermedia en la que la temperatura se mantiene constante durante un tiempo predeterminado, y una última etapa donde se desconectan las resistencias calefactoras del horno, dejando que la temperatura descienda lentamente hasta alcanzar la ambiente (figura 2.2.a).

- Tratamientos dobles y escalonados

En este trabajo también se han llevado a cabo tratamientos térmicos más complejos, compuestos por varios ciclos térmicos consecutivos, en el caso de los tratamientos dobles (figura 2.2.b), o por un único ciclo térmico en el que se suceden diferentes temperaturas, como es el caso de los tratamientos escalonados (figura 2.2.c).

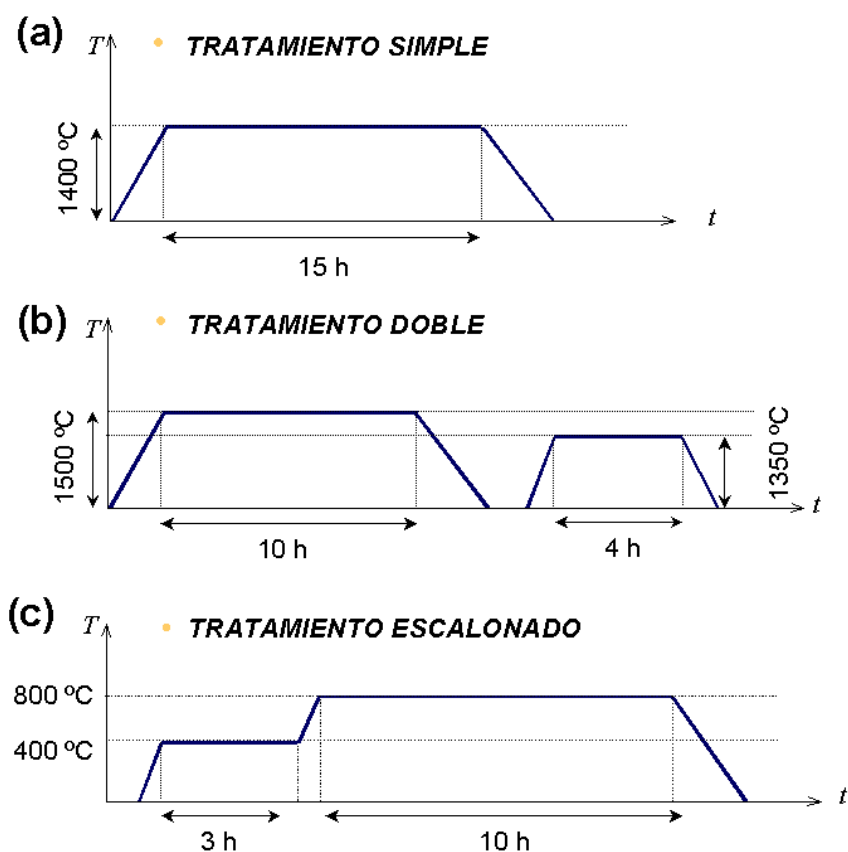


Figura 2.2. Ejemplos de tratamientos simples (a), dobles (b) y escalonados (c), a los que se han sometido las muestras.

Con la intención de estudiar el efecto que las distintas atmósferas gaseosas ejercen sobre la estructura y propiedades de las muestras, se han realizado tratamientos de sinterizado en aire, argón, oxígeno y nitrógeno. En función del modo en el que esta atmósfera interactúe con la muestra, los tratamientos se clasifican en dos categorías:

- El primer modo (*atmósfera estática*), se ha empleado fundamentalmente en los tratamientos realizados en aire, en los que no se introduce ningún flujo externo de gas en la cámara del horno durante el proceso de sinterizado.

- Por el contrario, en los tratamientos que requieren un flujo de gas continuo circulando sobre la superficie de la muestra (*atmósfera dinámica*), situamos la muestra a la entrada de gas del horno. De este modo el flujo entrante interacciona con la muestra, recorriendo su superficie y provocando el transporte del material evaporado durante el tratamiento térmico. Este material se depositará posteriormente en otra región de la superficie a menor temperatura, generando la aparición de nuevas estructuras cristalinas. La muestra actúa a la vez como fuente y sustrato. En general el método de crecimiento que involucra la formación de material en fase vapor y la posterior generación de estructuras cristalinas, se denomina de “evaporación-solidificación” o método VS (*vapor-solid*)⁵³.

Las muestras analizadas en este trabajo han sido tratadas a temperaturas entre 400 °C y 1500 °C, durante periodos comprendidos entre 2 y 30 horas en atmósferas de aire, argón, oxígeno y nitrógeno. Las muestras de SnO₂ se han sometido tanto a tratamientos en atmósferas estáticas (capítulo 3) como dinámicas (capítulo 4), mientras que en el caso del TiO₂ tan sólo se realizaron tratamientos en atmósferas dinámicas (capítulo 5). El modo dinámico se ha utilizado a fin de conseguir crecer nuevas nano- y microestructuras cristalinas alargadas sobre la superficie de las muestras. En ocasiones el polvo inicial se ha sometido previamente a un proceso de molido durante 30, 60 y 100 horas. Para completar este estudio, también se han analizado como referencia muestras prensadas a partir del polvo inicial, sin ser sometido a ningún tratamiento térmico o mecánico adicional.

En la siguiente tabla se incluyen las variaciones de los diferentes parámetros que caracterizan los diversos tratamientos llevados a cabo en este trabajo.

Material de partida	SnO ₂	TiO ₂	TiN
Temperatura de sinterizado	1000 – 1500 °C	980 – 1500 °C	400 – 1150 °C
Tiempo de sinterizado	2 h – 30 h	10 h – 30 h	10 h – 20 h
Atmósfera de sinterizado	Ar, O ₂ , N ₂ , aire	Ar	Ar, N ₂
Tiempo de molido	0 h – 100 h	0 h	0 h

Tabla 2.1. Variación de los parámetros empleados durante los tratamientos.

2.1.2. Nomenclatura

Con la finalidad de facilitar la identificación de las diferentes muestras analizadas en este trabajo de investigación, se ha desarrollado una nomenclatura específica que refleja el tratamiento al que se ha sometido cada una de las muestras. Este código identificativo se compone de tres partes. Un ejemplo sería *M30-1400(10h)-Ar fl*:

- *M30*: informa sobre el proceso de molido al que se ha sometido el polvo inicial (30 horas en este caso).
- *1400(10h)*: representa la temperatura alcanzada y la duración del tratamiento (1400°C durante 10 horas).
- *Ar fl*: indica la atmósfera empleada y el modo en el que se desarrolla el tratamiento, señalando la posible presencia de un flujo de gas.
(Ar fl: atmósfera de argón, flujo)

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Durante el desarrollo de la presente tesis doctoral se han utilizado diferentes técnicas con las que realizar un amplio estudio y caracterización de las muestras investigadas. Algunas de ellas están asociadas a un microscopio electrónico de barrido (SEM), como es el caso de la catodoluminiscencia (CL), o la corriente inducida en modo remoto (REBIC). También se han utilizado la microscopía de transmisión (TEM y HRTEM), medidas de resistividad, difracción de rayos-X (XRD) y dispersión en energías de rayos-X (EDX), a fin de completar la información eléctrica y composicional de las muestras. En el campo de la microscopía de campo próximo, se han utilizado tanto la microscopía y espectroscopia túnel (STM-STs), como la microscopía de fuerzas atómicas (AFM), que permiten desarrollar un estudio más preciso de las superficies analizadas.

La práctica totalidad de los tratamientos y las medidas se ha desarrollado en centros pertenecientes a la Universidad Complutense de Madrid, fundamentalmente en el departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas, donde se efectuaron estudios mediante SEM, CL, REBIC, medidas de resistividad, STM-STs y

AFM. Las medidas de XRD se realizaron en el C.A.I. de difracción de la propia universidad, mientras que las de TEM, HRTEM y EDX se llevaron a cabo en el Centro de Microscopía “Luis Bru”. Parte de las medidas de AFM se desarrollaron en el Departamento de Electrónica de la Bergische Universität en Wuppertal (Alemania).

2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un Microscopio Electrónico de Barrido (*SEM; Scanning Electron Microscope*)⁵⁴, permite obtener imágenes topográficas con elevada resolución, a partir de los electrones secundarios generados tras la interacción de un haz de electrones acelerados provenientes del cátodo, con la muestra analizada. Esta interacción provoca multitud de procesos entre los que se encuentra la emisión de electrones Auger, electrones retrodispersados y electrones secundarios. Tan sólo aquellos electrones secundarios generados a unos pocos nanómetros de la superficie, podrán atravesarla y abandonar la muestra con energías inferiores a 50 eV. Estos electrones son muy sensibles a la topografía de la muestra, debido al pequeño volumen de generación del que provienen. Esta distancia varía aproximadamente entre 1 y 5 nm en metales, siendo un orden de magnitud superior en el caso de materiales aislantes. Por lo tanto se utilizan para generar imágenes, tras ser recogidos mediante un detector sincronizado con el barrido del haz del microscopio. El control del barrido, colimación y enfoque del haz se realiza mediante un sistema de lentes magnéticas dispuestas en el interior del microscopio, que trabaja en condiciones de alto vacío ($\sim 10^{-6}$ Torr).

Las imágenes mostradas en esta tesis se han adquirido mediante dos SEM, un Hitachi S-2500 y un Leica 440 Stereoscan, trabajando ambos con potenciales aceleradores entre 10 y 30 kV, intensidades de corriente desde picoamperios a microamperios y filamentos de Wolframio.

2.2.2. Catodoluminiscencia (CL)

La catodoluminiscencia es una técnica de caracterización no destructiva basada en la emisión de fotones por un material excitado mediante un haz de electrones

acelerados. En nuestro caso el haz de electrones es el de un microscopio electrónico de barrido (SEM) y los potenciales aceleradores normalmente empleados varían entre 5 y 30 kV. Debido a la elevada energía adquirida por los electrones en un SEM, la emisión originada mediante este proceso de excitación proviene de todos los mecanismos luminiscentes presentes en el material.

Al interaccionar un electrón acelerado de alta energía con el material, se excitan múltiples señales con las que poder caracterizar sus propiedades químicas, electrónicas y estructurales. Uno de los procesos excitados durante la interacción electrón-muestra, es la generación de pares electrón-hueco. Cada electrón incidente puede generar miles de estos pares electrón-hueco, una parte de los cuales se recombinan mediante mecanismos radiativos, dando lugar a la emisión de fotones en el rango espectral ultravioleta, visible o infrarrojo. Los mecanismos radiativos implicados pueden ser *intrínsecos*, mediante transiciones banda-banda, o *extrínsecos* a través de niveles energéticos asociados a defectos, impurezas o una combinación de ambos.

El volumen del que procede la señal de CL depende de la región del material en la que los electrones del haz incidente disipan su energía, activando así los distintos mecanismos radiativos. En general los fotones provienen de un volumen micrométrico cercano a la superficie cuya forma depende del número atómico del material (Z). Así, para Z pequeños el volumen de generación presenta forma de lágrima, siendo aproximadamente esférico para $15 < Z < 40$ y semiesférico para Z mayores. La dimensión vertical de este volumen se denomina rango de penetración o *rango de Gruen* (R_e), pudiendo calcularse mediante la fórmula general de Kanaya Okayama⁵⁵.

$$R_e = (0.0276A / \rho Z^{0.889}) E_h^{5/3} \text{ (}\mu\text{m)}$$

donde A es el peso atómico en g/mol, Z el número atómico, ρ la densidad en g/cm³ y E_h la energía del haz de electrones en keV. Por lo tanto, una energía de 20 keV generará una señal de CL proveniente de 2.4 μm de profundidad, en el caso del SnO₂, y de aproximadamente 3.1 μm para el TiO₂. El análisis mediante CL permite obtener información del material en función de la profundidad, con tan sólo variar la energía de los electrones incidentes. De este modo puede distinguirse la emisión relacionada con efectos superficiales, de la proveniente del material masivo, lo que constituye una ventaja sobre otras técnicas de luminiscencia.

La emisión de CL depende en gran medida de la temperatura a la que se encuentre la muestra. Al disminuir esta temperatura se consigue intensificar la señal de CL, provocando además un estrechamiento de las líneas de emisión del espectro y una reducción del posible daño provocado sobre aquellos materiales sensibles al haz electrónico.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz puede desplazarse sobre la superficie de la muestra, permitiendo adquirir una señal de luminiscencia punto a punto, con la que conformar imágenes de CL de elevada resolución espacial. El contraste aparecido en estas imágenes se debe a la variación de la probabilidad de recombinación radiativa frente a la total, entre las diferentes regiones de la muestra.

Esta técnica de caracterización puede alcanzar típicamente una resolución de 1 μm o de décimas de μm , dependiendo del volumen de generación, el tamaño del haz de electrones incidente sobre la muestra y la longitud de difusión de portadores minoritarios de cada material.

Además de resolución espacial, la CL posee resolución espectral gracias a los sistemas de dispersión de luz en función de su longitud de onda. El análisis espectral de la señal de CL permite identificar y estimar la distribución y concentración relativa de los diversos centros luminiscentes presentes en un material, así como estudiar su comportamiento al variar las condiciones de observación (densidad de excitación, temperatura...)

Otras propiedades electrónicas tales como la longitud de difusión de portadores, la velocidad de recombinación superficial, el tiempo de vida de los portadores minoritarios o la concentración y distribución de defectos en el material, también pueden analizarse mediante esta técnica de microcaracterización no destructiva de alta resolución espacial ⁵⁶.

- Obtención de imágenes y espectros

La señal luminosa generada al incidir el haz de electrones del SEM sobre la muestra, se recoge y transforma en señal eléctrica mediante un detector fotosensible en la región del espectro electromagnético deseada. Una vez amplificada y tratada convenientemente, esta señal se sincroniza con el sistema de barrido del SEM, obteniendo de este modo imágenes de CL pancromáticas relativas a la distribución de

centros luminiscentes en la muestra. Con la ayuda de un monocromador capaz de discriminar entre las diferentes longitudes de onda, pueden registrarse tanto imágenes monocromáticas, como espectros.

En este trabajo se han utilizado dos microscopios electrónicos de barrido, un Hitachi S-2500 y un Leica 440 Stereoscan, ambos equipados con un sistema de detección de la señal de CL y un sistema de control de temperatura compuesto por una termo-resistencia, un termopar y un sistema de enfriamiento mediante nitrógeno líquido y gas, que permite trabajar en un rango de temperaturas comprendido entre 80 K y más de 300 K.

Los fotones generados por la muestra se focalizan mediante una lente hacia una de las ventanas del microscopio, donde se adapta el correspondiente detector directamente o a través de una guía óptica de vidrio o SiF. Tanto la lente como la ventana son de CaF, con el fin de minimizar las absorciones en la región del infrarrojo. El detector utilizado generalmente consiste en un fotomultiplicador Hamamatsu R928, de respuesta rápida y sensible a la radiación de longitudes de onda comprendidas entre 300 y 900 nm (4.13 – 1.38 eV). Los fotones recogidos por el detector se transforman en una señal eléctrica, posteriormente amplificada mediante un amplificador de corriente Matelect ISM-5 o un Keithley 428. Una vez amplificada y filtrada, la señal se lleva a un digitalizador de imágenes donde se sincroniza con el sistema de barrido del microscopio para así obtener la imagen de CL. Al seleccionar una única longitud de onda, intercalando un monocromador entre la ventana del microscopio y el detector, se obtienen imágenes monocromáticas con las que analizar la distribución espacial de los centros radiativos causantes de la emisión. El monocromador utilizado en nuestro caso es un Oriel 78215 controlado por ordenador mediante una conexión RS232.

En la adquisición de espectros de CL es necesario introducir de nuevo el monocromador entre la ventana y el fotomultiplicador. El monocromador está provisto de una red de difracción intercambiable, dependiendo del rango espectral a analizar. En nuestro caso, generalmente se ha utilizado una red de difracción de 1200 líneas/mm capaz de cubrir un rango espectral entre 200 y 1200 nm (6.20 – 1.03 eV). De este modo, la señal de CL recogida por el detector, se analiza en función de su longitud de onda. El espectro se registra con ayuda de una tarjeta de adquisición de datos conectada al ordenador que controla el monocromador. A partir del estudio de los espectros de CL,

pueden determinarse las bandas de emisión correspondientes a los diferentes procesos radiativos presentes en el material.

La figura 2.3. muestra el esquema del dispositivo experimental utilizado en la adquisición de las imágenes y espectros de CL mostrados en este trabajo.

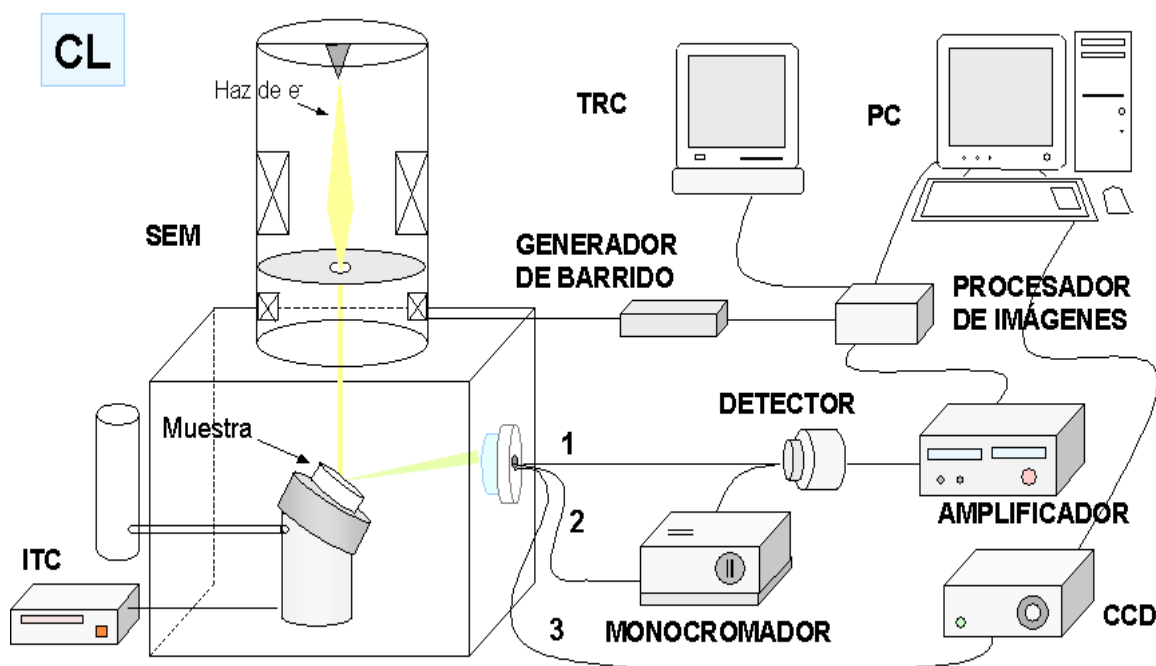


Figura 2.3. Sistema experimental empleado en la obtención de imágenes (1) y espectros de CL (2 y 3)

Otro sistema alternativo de adquisición de espectros de CL consiste en la utilización de una cámara CCD (Hamamatsu PMA-11) con un espectrógrafo incorporado. Los fotones procedentes de la muestra excitada llegan a esta cámara a través de una guía de luz, desde la ventana del SEM. Este sistema mejora la resolución espectral y la velocidad de adquisición del fotomultiplicador, pero requiere una señal de CL más intensa. En el caso de que la señal sea extremadamente débil, se ha empleado un fotomultiplicador con conteo de fotones capaz de convertir los eventos registrados cada 50 μ s en pulsos de voltaje con los que generar un espectro de CL.

Los estudios realizados en el rango del infrarrojo cercano, se han llevado a cabo empleando un detector ADC basado en un diodo PiN de Ge con un rango de detección entre 800 y 1800 nm (1.55 – 0.69 eV), que funciona a una temperatura de 80 K.

2.2.3. Corriente inducida por el haz de electrones en modo remoto (REBIC)

Esta técnica permite caracterizar eléctricamente materiales semiconductores con una resolución del orden de 1 μm . Se basa en el estudio de los defectos eléctricamente activos presentes en la muestra, por lo general semiconductores o aislantes, permitiendo además obtener una imagen de su distribución espacial.

Al incidir el haz de electrones acelerados del SEM sobre la muestra, se excitan multitud de procesos, siendo uno de ellos la generación de corrientes eléctricas originadas a partir de los pares electrón-hueco creados tras el bombardeo electrónico. En ausencia de campo eléctrico, estos pares electrón-hueco se difunden dentro del material. Sin embargo, los campos eléctricos asociados a la presencia de defectos eléctricamente activos en la muestra generan barreras de potencial responsables de la separación de portadores y la consecuente generación de corriente eléctrica.

La señal se recoge por medio de dos contactos óhmicos separados una distancia de pocos milímetros, de ahí que se defina como *modo remoto*. Uno de estos contactos se halla unido a tierra, mientras que el otro lo estará a un amplificador de corriente. La señal recogida por el amplificador se sincroniza con la señal de barrido del haz electrónico en el SEM, asignando a cada píxel una intensidad de corriente, conformando de este modo una imagen REBIC. El contraste aparecido en estas imágenes se debe a los defectos eléctricamente activos presentes en la muestra, ya que la carga acumulada genera un campo eléctrico responsable de la separación de portadores, lo que provoca un aumento o disminución de la señal de corriente. La muestra actúa por tanto como divisor de corriente. Sin embargo, a este contraste pueden superponerse otros, como uno óhmico lineal, si la resistividad de la muestra es constante, uno escalonado debido a zonas altamente resistivas, además de otro con pendiente variable debido a zonas con diferente resistividad⁵⁷. De este modo, el perfil de la señal REBIC mostrará zonas de pendiente variable, terrazas y los denominados PAT (“*peak and trough*”) según el comportamiento eléctrico de la zona estudiada.

Pero no todos los pares electrón-hueco generados por el haz electrónico contribuyen a esta señal, puesto que algunos de ellos se recombinan a través de los centros asociados a otros defectos del material, como por ejemplo centros radiativos. De modo que esta técnica permite el estudio de la distribución de centros radiativos y no radiativos presentes en la muestra, además de su caracterización eléctrica y la medida de la longitud de difusión de portadores minoritarios junto a la altura de las barreras de potencial que generan estos defectos.

El esquema utilizado en la obtención de imágenes REBIC, se muestra en la figura 2.4.

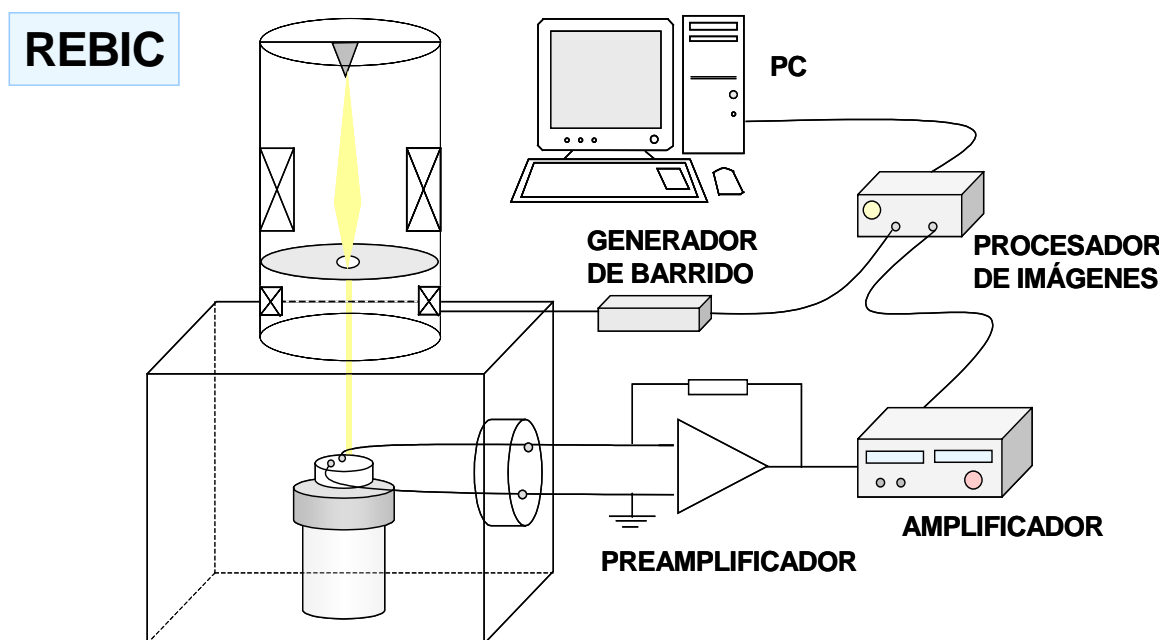


Figura 2.4. Sistema experimental de obtención de imágenes REBIC.

Las medidas REBIC se han llevado a cabo en un microscopio Leica Stereoscan 440, utilizando voltajes de aceleración entre 8 y 20 kV e intensidades de corriente entre 0.5 y 10 nA. Sobre las muestras se han realizado dos contactos óhmicos con pintura de plata, separados un 2 mm, sobre los que se colocaron hilos de Au con los que recoger la señal eléctrica. A través del pasamuros del microscopio y con la ayuda de un cable BNC de baja capacidad, se conduce la señal a un amplificador de corriente Keithley 428. Por

último, esta señal debidamente tratada, se sincroniza con el sistema de barrido del SEM, dando lugar a la generación de imágenes REBIC.

2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (*TEM*; *Transmission Electron Microscopy*)⁵⁸, permite obtener imágenes de alta resolución a partir del análisis de electrones de alta energía que atraviesan la muestra. Ésta deberá ser lo suficientemente delgada como para ser transparente a los electrones, por lo que requiere una preparación especial a fin de conseguir un espesor máximo aproximado de unos miles de angstroms. Una de las principales ventajas de esta técnica de microscopía consiste en la posibilidad de obtener información del espacio real, mediante las imágenes generadas por los electrones transmitidos, a la vez que permite el estudio en el espacio recíproco, a partir de la difracción de electrones.

Esta técnica proporciona información relacionada con los posibles defectos presentes en el material, como dislocaciones, faltas de apilamiento, fronteras policristalinas o de multifase e incluso cambios composicionales, con una resolución elevada que dependerá del tipo de defecto y del material analizado.

Una variación de esta técnica consiste en la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (*HRTEM*; *High Resolution TEM*). En este caso la imagen se genera mediante la interferencia de más de un haz difractado, de manera que aparece un contraste de fase con el que poder analizar la muestra con una resolución estructural por debajo de 0.2 nm.

En la caracterización de las muestras estudiadas en esta tesis, se ha trabajado con un TEM, JEOL JEM-2000 FX 200 KV, perteneciente al Centro de Microscopía Electrónica Luis Bru de la Universidad Complutense de Madrid.

2.2.5. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de Rayos X, es una técnica de caracterización no destructiva que permite determinar la composición del material estudiado, además de su orientación

cristalina. Al incidir los electrones acelerados sobre la muestra, éstos pierden energía a través de diversos procesos. Uno de ellos consiste en la excitación de electrones pertenecientes a las capas profundas del material analizado. El átomo regresa a su estado fundamental mediante múltiples desexcitaciones, algunas de las cuales se traducen en fotones de energía definida, característicos de cada elemento. La técnica XRD analiza la distribución de intensidades de rayos X generados por la muestra, proporcionando por tanto información química del material. Basándose en la ley de Bragg, igualmente puede estimarse la longitud de coherencia y tamaño de grano, mediante el análisis de los resultados obtenidos mediante esta técnica.

Las medidas por difracción de rayos X mostradas en este trabajo, han sido realizadas en un difractómetro Siemens D500 , empleando la geometría de medida más habitual, conocida como $\theta - 2\theta$. Los rayos X difractados por la muestra se recogen por medio de un detector compuesto básicamente por un contador electrónico que puede desplazarse prácticamente 360° alrededor de la muestra. El sistema de medida utiliza la radiación de rayos X de longitud de onda 1.5404 \AA , procedente de un cátodo de Cu. Estas medidas se llevaron a cabo en el CAI de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.

2.2.6. Dispersión de rayos X en energías (EDX)

El análisis de los rayos X característicos de las muestras, es una de las diversas técnicas con las que analizar su composición. La técnica EDX (*Energy Dispersive X-Ray Microanalysis*) permite detectar la presencia de un elemento cuya concentración sea de algunos cientos de partes por millón (ppm). Esta técnica analiza los fotones de rayos X generados por la muestra, al incidir sobre ella el haz electrónico del SEM. Para ello se emplea un analizador multicanal que discrimina los fotones de rayos X en función de su energía.

En el análisis de los resultados deben tenerse en cuenta el número atómico Z de los elementos estudiados, así como la absorción de rayos-X y los fenómenos de fluorescencia. Dichas correcciones, conocidas como ZAF, se realizan de modo automático en el sistema comercial empleado.

En nuestro caso este sistema de microanálisis se halla instalado en el interior de un SEM (JEOL JXA-8900).

2.2.7. Medidas de Resistividad

Dentro de los métodos de “cuatro puntas”^{59,60} desarrollados para el estudio de la resistividad, uno de los más utilizados es el *Método de Van der Pauw*⁶¹. Este método requiere la colocación de cuatro contactos óhmicos en el contorno de la muestra, dispuestos según la siguiente figura:

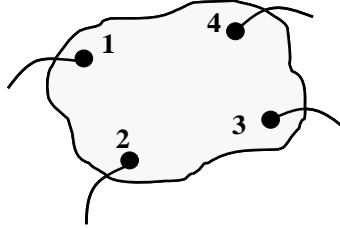


Figura 2.5. Esquema de los contactos óhmicos realizados sobre la muestra.

Según la disposición de los contactos, existen dos resistencias características $R_{12,34}$ y $R_{23,41}$. Así, si la corriente circula entre los contactos 1 y 2 (I_{12}), y se mide la diferencia de potencial entre 3 y 4 ($V_{34} = V_3 - V_4$) se define la resistencia $R_{12,34}$ como $R_{12,34} = V_{34} / I_{12}$. De igual modo se define la resistencia $R_{23,41}$ como $R_{23,41} = V_{41} / I_{23}$.

Según Van der Pauw, estas resistencias deben cumplir la relación:

$$\exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} \cdot R_{12,34}\right) + \exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} \cdot R_{23,41}\right) = 1$$

donde d es el espesor de la muestra, y ρ la resistividad a medir.

De este modo la resistividad se determina a partir de:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{(R_{12,34} + R_{23,41})}{2} \cdot F$$

siendo F un factor de corrección, que depende del cociente $R_r = (R_{12,34} / R_{23,41})$

En el caso de muestras simétricas como círculos o cuadrados, la expresión se simplifica, quedando la resistividad como:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d \cdot R_{12,34}}{\ln 2} = 4.532 \cdot d \cdot R_{12,34}$$

Este método permite estudiar la resistividad de muestras pequeñas de modo sencillo, en comparación con otro tipo de técnicas.

En este caso se han utilizado contactos óhmicos de plata, sobre los que se aplican las corrientes mediante hilos de oro y se miden voltajes mediante una fuente de alimentación programable Keithley 2400, según la siguiente figura 2.6.

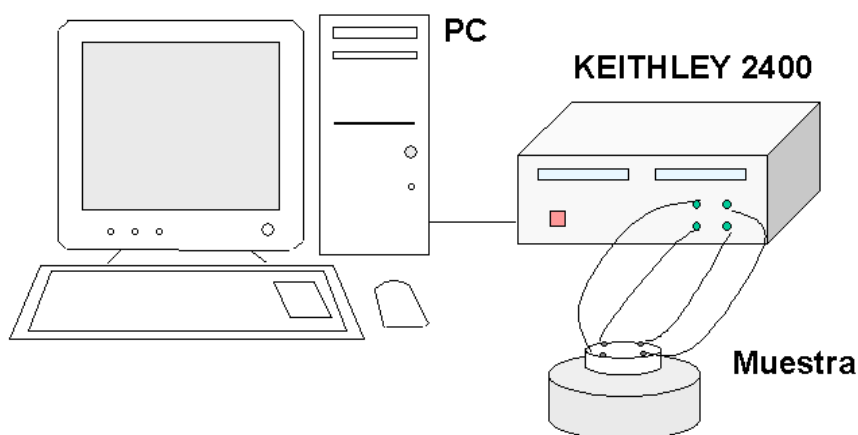


Figura 2.6. Sistema experimental empleado en la adquisición de medidas mediante la técnica de Van der Pauw

2.2.8. Microscopía y espectroscopia túnel de barrido (STM-STS)

La microscopía túnel, *STM* (*Scanning Tunneling Microscopy*) se basa en el conocido efecto túnel cuántico, según el cual un electrón de energía E , posee una probabilidad no nula de atravesar una barrera de potencial U de mayor energía ($U > E$), algo en principio prohibido por la mecánica clásica. Esta probabilidad depende de la energía del electrón, así como de la altura y anchura de la barrera. Este fenómeno fue demostrado experimentalmente en 1960 por Giaever⁶² al conseguir medir corrientes túnel entre dos láminas superconductoras separadas por un aislante. Las primeras medidas con un STM fueron realizadas en 1981 por Binnig y Rohrer⁶³.

La corriente túnel disminuye exponencialmente a medida que aumenta la distancia entre punta y muestra⁶⁴. Este rápido decaimiento de la probabilidad de transición túnel de un electrón es la clave del funcionamiento y sensibilidad del microscopio. Con la ayuda de unos transductores piezoeléctricos, la punta de diámetro nanométrico se coloca y desplaza sobre la superficie de la muestra a una distancia de

unos pocos angstroms, consiguiendo obtener imágenes topográficas e información electrónica superficial. Esta técnica permite alcanzar resolución vertical del orden de 0.1 Å, y lateral de 1 Å. La elevada resolución lateral se debe a que en ciertos casos la punta puede acabar en un solo átomo, del que provendrá buena parte de la interacción túnel registrada.

Durante la adquisición de imágenes de topografía, se requiere la aplicación de un voltaje túnel, que permanecerá constante mientras se barre un área de la superficie. En nuestro caso hemos trabajado en *modo de corriente constante* debido a la elevada corrugación superficial de las muestras analizadas. En este modo la corriente túnel se mantiene constante durante el proceso de barrido. Con la ayuda de unos piezoeléctricos, el circuito de retroalimentación (*feedback*) modifica la distancia entre punta y muestra con el fin de mantener la corriente con el valor fijo predeterminado, reproduciendo así la topografía superficial. Puesto que la corriente túnel depende a su vez de la densidad de estados de la punta y la muestra^{65,66}, las imágenes así obtenidas también incluyen información electrónica.

La espectroscopia túnel de barrido (*STS; Scanning Tunneling Spectroscopy*) engloba todas aquellas técnicas basadas en el estudio de la variación de algún parámetro (corriente túnel, distancia punta-muestra...) en función del voltaje túnel (V_t). Esta técnica permite el estudio de los estados electrónicos en superficie, además de otras propiedades electrónicas, con resolución nanométrica. Existen dos modos de trabajo:

- El primero de ellos consiste en la medida de *curvas $I(V)$ estáticas*, en las que se analiza la corriente túnel en función del voltaje túnel para una posición y distancia punta-muestra predeterminadas. El estudio de estas curvas, y más concretamente de la región de voltajes en la que la corriente es nula, proporciona información sobre el diagrama de bandas de energía del semiconductor y la anchura del intervalo de energías prohibidas en superficie.
- El segundo modo, denominado *CITS (Current Imaging Tunneling Spectroscopy)*⁶⁷ consiste en la obtención de una curva $I(V)$ a una distancia punta-muestra constante, en cada uno de los puntos que configuran la imagen topográfica, consiguiendo así relacionar los resultados de espectroscopia con los topográficos.

Una descripción más detallada de las técnicas utilizadas en la obtención y análisis de imágenes de topografía y espectroscopia túnel, se encuentra en la ref. 68.

Características generales. Diseño mecánico

El microscopio túnel utilizado en este trabajo, ha sido diseñado y construido íntegramente en el Laboratorio de Nuevas Microscopías de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid. Se encuentra situado en el interior de la cámara de un SEM Leica 440 Stereoscan, donde puede alcanzar un vacío del orden de 10^{-6} torr. De este modo, pueden aprovecharse los movimientos de rotación y traslación accesibles en el SEM para posicionar tanto la punta como la muestra, respecto del haz electrónico. Además, el SEM proporciona el aislamiento mecánico y nivel de vacío necesarios para trabajar con el STM. Las conexiones con la unidad electrónica de control, situada en el exterior, se realizan a través de conectores pasamuros situados en una de las paredes del microscopio. La figura 2.7 (a) muestra la situación del STM en el interior del SEM. El esquema general del microscopio túnel utilizado aparece en la figura 2.7 (b).

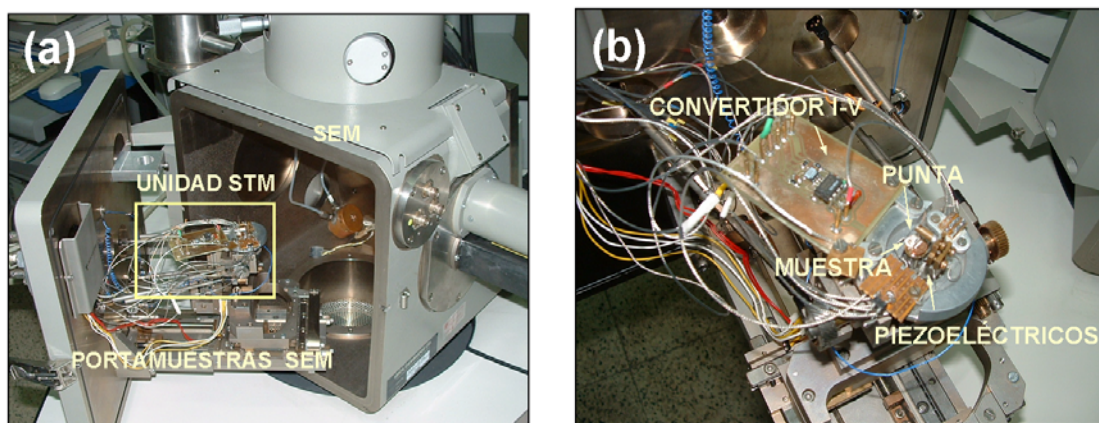


Figura 2.7. Situación del STM en la cámara del SEM (a) y detalle de los componentes principales del STM (b).

Uno de los componentes más importantes del STM es la punta, cuya geometría y composición química determinan no sólo la máxima resolución alcanzable, sino también la calidad y validez de las medidas de espectroscopia. En este trabajo, las puntas utilizadas están fabricadas mediante afilado mecánico, a partir de una aleación Pt-Ir (20%), ya que presenta una baja reactividad química, elevada rigidez mecánica y su densidad de estados no afecta de forma considerable a los resultados de espectroscopia.

2.2.9. Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)

La invención y desarrollo de la microscopía túnel (STM)⁶³ constituyó un gran avance en el estudio de superficies a escala atómica, iniciando toda una revolución en el campo de la microscopía. Sin embargo, a pesar de sus enormes ventajas, la microscopía túnel se halla limitada al estudio de materiales que presenten buena conductividad (metales, semiconductores de intervalo de energías prohibido estrecho...) lo que restringe el campo de aplicación de esta técnica. Estas desventajas se salvarían años más tarde con la invención del microscopio de fuerzas atómicas por Binnig y Quate⁶⁹ en 1986.

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM; *Atomic Force Microscopy*) se basa en la detección y estudio de las fuerzas que experimenta una punta afilada colocada en el extremo de una micropalanca o *cantilever*, al interactuar con la superficie de la muestra. Un sistema óptico compuesto por un láser y un fotodiodo, se encarga de monitorizar las deflexiones que estas fuerzas provocan en la micropalanca al recorrer la superficie de estudio. El posicionamiento tridimensional de la punta y la muestra se lleva a cabo mediante un sistema de piezoeléctricos similar al empleado en el STM. Con ayuda de un circuito de retroalimentación y una unidad electrónica de control, se consiguen obtener imágenes topográficas que pueden alcanzar resolución atómica. Esta técnica permite alcanzar una resolución vertical de décimas de angstroms, y una resolución lateral algo mayor.

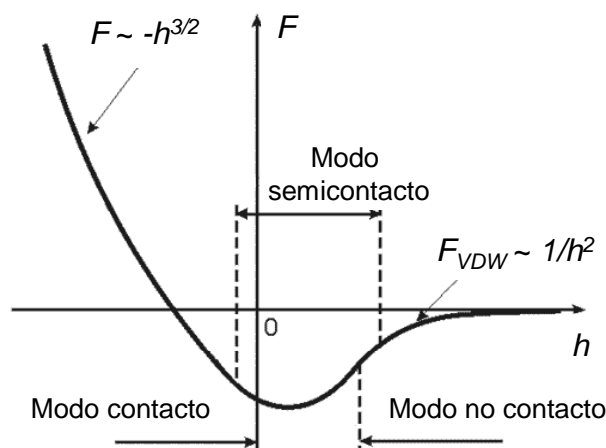


Figura 2.8. Curva de variación de fuerzas frente a la distancia punta – muestra

Las fuerzas aparecidas entre la punta y la muestra dependen del material del que se compongan y la distancia relativa a la que se encuentren (figura 2.8). De modo que pueden aparecer fuerzas elásticas repulsivas (en contacto) o atractivas de corto y largo alcance (capilares, de adhesión, Van der Waals, magnéticas...). El estudio de estas fuerzas permite completar la información topográfica. Atendiendo al tipo de fuerzas detectadas por el AFM y a la distancia punta - muestra, pueden distinguirse dos modos principales de trabajo denominados *modo de contacto* y *modo de no contacto*⁷⁰.

- *Modo de contacto*. En este primer caso, la punta mantiene el contacto físico con la muestra mientras recorre y estudia su superficie. Aparecen por tanto fuerzas de carácter repulsivo entre la punta y la muestra, que dependerán de sus propiedades elásticas. Durante el proceso de barrido, puede mantenerse constante la altura entre punta y muestra, o la fuerza detectada entre ambas, obteniendo en ambos casos una imagen de topografía con ayuda del sistema de detección óptico, el circuito de retroalimentación y los piezoeléctricos. En el caso de emplear puntas conductoras, esta técnica permite además analizar las propiedades eléctricas de la superficie.
- *Modo de no contacto*. Este nuevo modo de trabajo, también denominado modo dinámico, fue desarrollado por Albrecht⁷¹ en 1991, tras estudiar la interacción entre la muestra y una punta colocada en una micropalanca oscilante a una frecuencia y amplitud determinadas. Este modo, al igual que el modo contacto, consigue alcanzar resolución atómica⁷². Al no existir contacto alguno entre punta y muestra durante el estudio de su superficie, esta técnica permite ampliar la posibilidad de estudio a muestras blandas (polímeros, material biológico...).

La amplitud, fase o frecuencia de vibración de la micropalanca son parámetros sensibles a la interacción entre la punta oscilante y la muestra, pudiendo utilizar el circuito de retroalimentación cualquiera de ellos como variable a partir de la que estudiar la topografía durante el barrido de la superficie de la muestra⁷³. Normalmente se emplean la frecuencia (*FM-AFM*; *Frequency Modulation Atomic Force Microscopy*) o la amplitud (*AM-AFM*; *Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy*). La técnica AM-AFM (también denominado “*modo tapping*”) ha sido el modo comúnmente empleado en la obtención de las imágenes que se muestran en el presente trabajo de investigación. En este caso, se hace vibrar la micropalanca con su frecuencia de resonancia, provocando una elevada amplitud de oscilación que servirá como parámetro al circuito de retroalimentación del microscopio. Esta amplitud varía dependiendo de la constante de fuerza del cantilever k y el voltaje

aplicado a los piezoeléctricos que provocan la oscilación inicial. Al aproximarse e interactuar el sistema micropalanca-punta con la muestra, aparecen diversas fuerzas capaces de modificar la amplitud de oscilación inicial. Por lo general estas fuerzas suelen ser de tipo Van der Waals (atractivas de carácter intermolecular). El circuito de retroalimentación se encarga de mantener constante esta amplitud de oscilación, mientras la punta recorre la muestra, registrando así una imagen de topografía de la superficie.

Dispositivo Físico

Las imágenes de AFM mostradas en esta tesis se han obtenido utilizando dos microscopios de fuerzas atómicas, trabajando ambos en modo AM-AFM (*tapping*), excepto en el caso de las medidas de resistividad en las que se ha trabajado en modo contacto. El primero de ellos ha sido diseñado y fabricado en el Departamento de Electrónica de la Bergische Universität Wuppertal (Alemania). Al instalarse en el interior de un SEM Cam Scan S2, permite trabajar en condiciones de alto vacío. El segundo es un AFM comercial desarrollado por Nanotec S.L Madrid, controlado mediante una unidad de alto voltaje (Dulcinea). En la adquisición y análisis de resultados se ha empleado el programa WSxM. En la figura 2.9 Se muestra una imagen de este segundo dispositivo experimental empleado.



Figura 2.9. Imagen del sistema experimental empleado en las medidas de AFM, mostrando un detalle de la cabeza del sistema donde se encuentran el láser, el fotodiodo, la punta y la muestra.

En este trabajo se han utilizado micropalancas de nitruro de silicio (Nanoworld NCH-10), donde la punta, crecida mediante microlitografía, posee un radio final de curvatura inferior a 10 nm. Estas micropalancas han sido especialmente diseñados para trabajar en modo de no contacto, con una constante de fuerza k de 42 N/m y una elevada frecuencia de resonancia en torno a los 320 kHz. En la figura 2.10 se incluye una imagen de una de las micropalancas empleadas en el presente trabajo.

En el caso de las medidas eléctricas, se han realizado medidas mediante SSRM (*Scanning Spreading Resistance Measurements*)⁷⁴, con las que se ha obtenido información de la resistividad superficial de las muestras. En esta ocasión se han empleado una puntas conductoras de Si recubierta de Pt/Ir con constante de fuerza 3.5 N/m y frecuencia de resonancia 75 kHz.

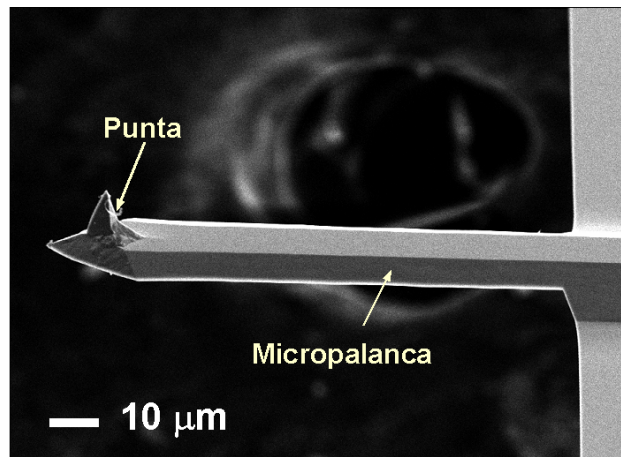


Figura 2.10. Imagen de SEM de una de las micropalancas empleadas en la adquisición de imágenes de AFM.

Capítulo 3

CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE SnO₂ SINTERIZADO EN ATMÓSFERA ESTÁTICA

3.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL

Este apartado recoge un amplio estudio de caracterización micro- y nanoestructural realizado sobre muestras de óxido de estaño, junto al análisis de la evolución morfológica generada mediante tratamientos de molido mecánico y sinterizado térmico. Un mayor conocimiento de estos cambios y de las propiedades ópticas y electrónicas que determinan, permitirá ampliar y optimizar los métodos de crecimiento y las aplicaciones tecnológicas del SnO₂. El estudio morfológico inicial

efectuado mediante el modo de emisión de electrones del SEM, se completa con resultados de espectroscopia por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión de elevada resolución (HRTEM).

3.1.1. Proceso de sinterizado

Con el fin de analizar la evolución del tamaño de grano y la morfología del óxido de estaño en función del tratamiento térmico aplicado, se han sinterizado diferentes muestras de SnO_2 en atmósferas estáticas de aire durante 10 horas, partiendo en todos los casos de polvo sin moler. En este apartado se han analizado los resultados obtenidos mediante los tratamientos realizados a temperaturas de sinterizado comprendidas entre 1000 °C y 1500 °C, al no mostrar variaciones significativas las muestras tratadas a temperaturas inferiores a 1000 °C.

Inicialmente, el polvo de SnO_2 está constituido por pequeñas partículas y agregados de tamaños variables en torno a los 160 nm. Un aumento en la temperatura de sinterizado favorece el rápido crecimiento de los granos que conforman la superficie de las muestras, como puede apreciarse con claridad en las imágenes de SEM de la fig. 3.1.

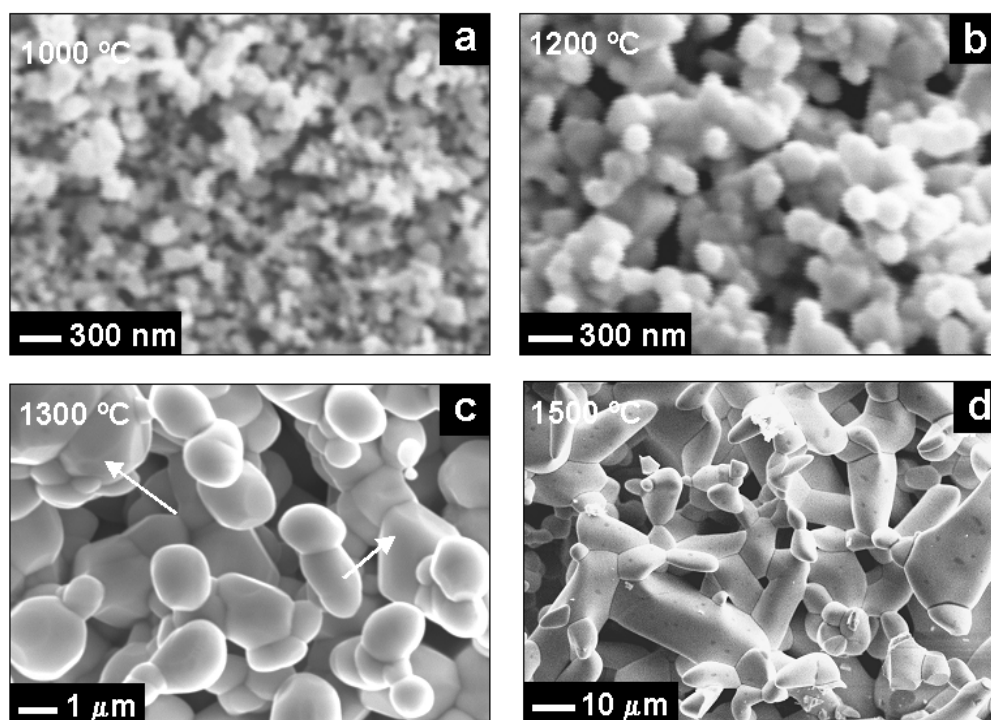


Figura 3.1. Imágenes de SEM adquiridas sobre la superficie de muestras sinterizadas durante 10 horas en atmósfera estática de aire entre 1000 °C y 1500 °C.

Se observa además como a medida que los granos aumentan de tamaño, también modifican su apariencia externa. En la imagen de la figura 3.1 (c) correspondiente a la muestra sinterizada a 1300 °C, se observa que algunos granos, como los marcados con una flecha, aparecen facetados y comienzan a mostrar una apariencia poliédrica. La distribución de tamaños de estos granos se hace menos uniforme según aumenta la temperatura de sinterizado.

Los tamaños de grano alcanzados mediante estos tratamientos térmicos se extienden desde los cientos de nanómetros, sinterizando a 1000 °C, hasta las decenas de micras, tras un sinterizado a 1500 °C. La siguiente tabla muestra la evolución de estos tamaños en función de la temperatura del tratamiento al se haya sometido cada muestra. Las dimensiones de los granos indicadas se han obtenido promediando decenas de medidas realizadas sobre las imágenes de electrones secundarios.

Temperatura	Tamaño de grano
1000 °C	185 nm
1100 °C	200 nm
1200 °C	300 nm
1300 °C	2 μm
1400 °C	7 μm
1500 °C	20 μm

Tabla 3.1. Evolución del tamaño de grano con la temperatura de sinterizado.

Al representar gráficamente en escala logarítmica (figura 3.2) los datos de la tabla 3.1, se aprecia como el aumento de tamaño más significativo tiene lugar a temperaturas de sinterizado superiores a 1200°C . A partir de esta temperatura el ritmo de crecimiento se acelera ostensiblemente, incrementándose el tamaño medio de los granos que conforman la superficie de las muestras, en casi un orden de magnitud por cada paso. Según aumenta el tamaño de grano, los efectos de volumen comienzan a dominar sobre los de superficie, lo que podría influir sobre sus propiedades ópticas y electrónicas.

Todo esto señala a 1200 °C como una temperatura crítica a partir de la que comienzan a producirse cambios estructurales significativos en la disposición y tamaño

de los granos que conforman la superficie del óxido, y por consiguiente en las propiedades que lo caracterizan.

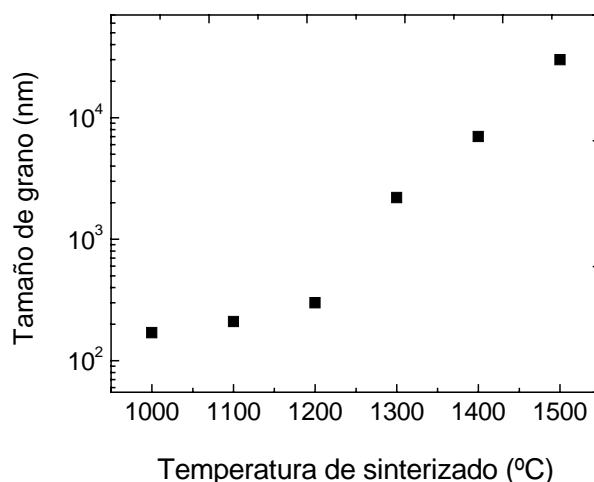


Figura 3.2. Evolución del tamaño de grano con la temperatura de sinterizado.

Pueden distinguirse dos etapas en el crecimiento de los granos:

- Una primera de crecimiento lento, a temperaturas inferiores a 1200°C, durante la que el material, inicialmente de aspecto disperso y poroso, aumenta gradualmente su densificación. Algunos granos crecen de tamaño, mientras que otros se unen mediante cuellos, generando así la aparición de agregados con dimensiones superiores. Durante estos primeros pasos también comienzan a aparecer cambios microestructurales.
- A temperaturas superiores a 1200°C, el crecimiento es mucho más rápido, provocando una mayor compactación de las muestras donde comienzan a aparecer estructuras de apariencia poliédrica más definida. Los granos con orientaciones cristalográficas favorables al crecimiento se desarrollan a expensas del resto, lo que genera una distribución de tamaños menos uniforme.

Los diagramas de difracción de rayos X realizados sobre esta serie de muestras tratadas a diferentes temperaturas, indican que no sucede ningún cambio de fase durante los tratamientos de sinterizado. En todos los casos el SnO_2 mantiene la estructura tetragonal casiterita (rutilo) ¹ caracterizada por los máximos de intensidad difractada asociados a los planos cristalográficos (110), (101) y (211), marcados en el correspondiente difractograma de referencia incluido en la figura 3.3. El máximo

correspondiente al plano (211) es el que aumenta su intensidad en mayor proporción a medida que la temperatura de sinterizado se incrementa hasta 1200 °C. Sin embargo las muestras sinterizadas a 1500 °C, presentan un considerable aumento de las intensidades relativas a las orientaciones (112) y (321), que pasan a dominar el espectro de XRD.

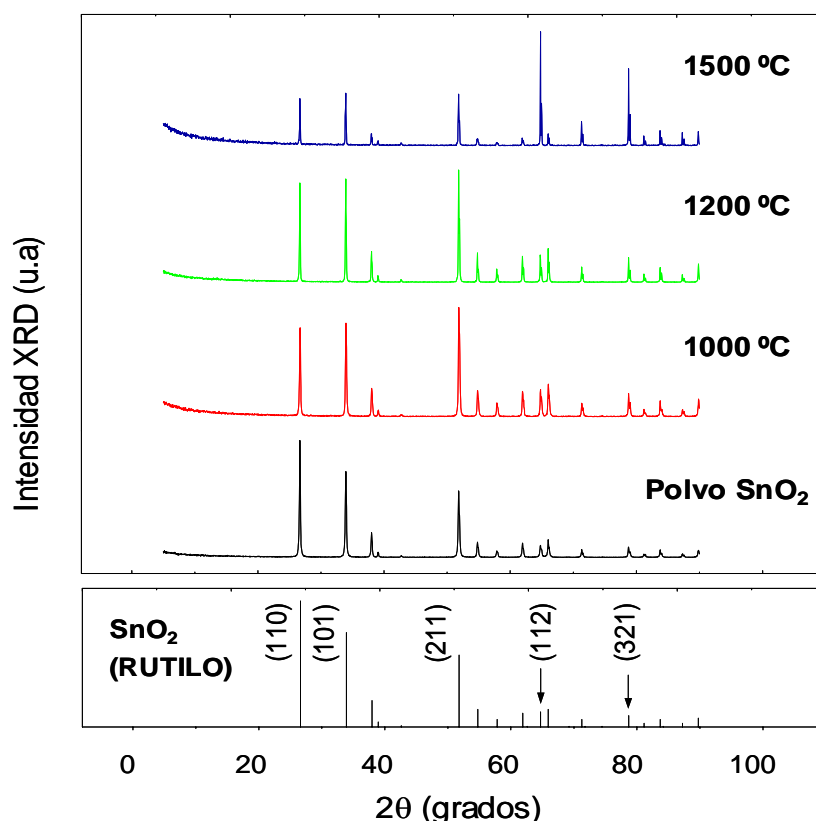


Figura 3.3. Espectros de difracción de rayos X de muestras sinterizadas entre 1000 °C y 1500 °C, junto a los del polvo inicial sin tratar y el característico de la estructura rutilo del SnO_2 .

Deben resaltarse los importantes cambios estructurales generados en las muestras sinterizadas a temperaturas de 1500°C. La superficie de estas muestras se compone de granos de decenas de micras separados mediante fronteras de grano bien definidas (figura 3.4 a). Sin embargo en su interior, debido a la elevada temperatura y presión acumuladas durante el proceso de sinterizado, aparecen nuevas estructuras cristalógicas de geometría bien definida que alcanzan elevados tamaños del orden de las 100 μm (figura 3.4 b). Para poder analizarlas, las muestras iniciales se han cortado transversalmente, dejando a la vista su interior. Estas estructuras corresponden a

crisales de SnO_2 crecidos sin ningún cambio de fase asociado, por lo que mantienen la característica estructura tetragonal, como así demuestran los espectros XRD.

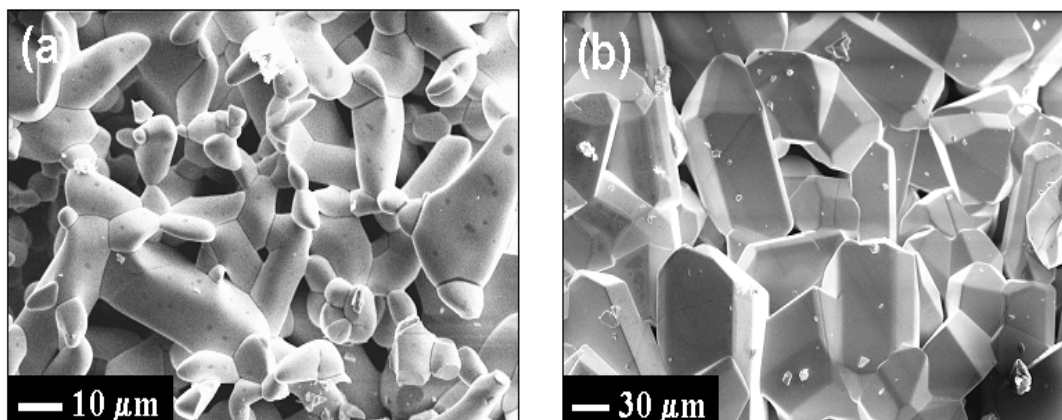


Figura 3.4. Imágenes de SEM de la superficie (fig. a) y el interior (fig. b) de muestras sinterizadas durante 10 horas a 1500 °C en aire.

La siguiente figura 3.5. muestra una de estas estructuras poliédricas crecidas durante el sinterizado a 1500 °C, junto a una imagen simulada ⁷⁵ donde pueden identificarse con claridad los diferentes planos que conforman el cristal.

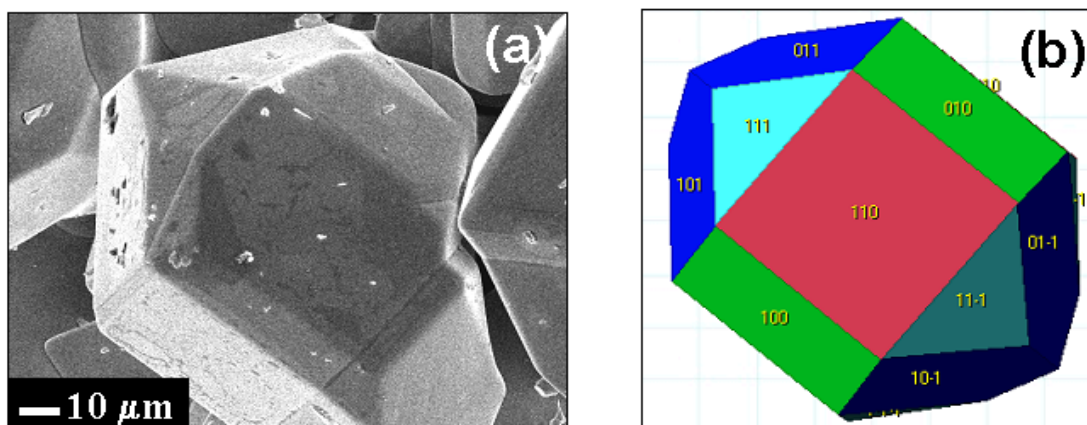


Figura 3.5. Imagen de SEM (a) de un cristal crecido en el interior de las muestras M0-1500(10h)-Aire, e imagen simulada del mismo (b).

En general, el proceso de crecimiento de monocristales de SnO_2 de elevado tamaño no es sencillo, como así lo demuestra la escasa bibliografía existente al respecto⁷⁶. En nuestro caso se han conseguido crecer estructuras cristalinas poliédricas

de un modo simple y reproducible, mediante tratamientos de sinterizado a temperaturas de 1500°C. El elevado tamaño de las estructuras cristalinas así crecidas, facilita el estudio simultáneo de los diferentes planos que conforman las caras del cristal, así como de sus singulares propiedades ópticas y electrónicas. En concreto, la distribución de defectos y densidad de estados asociados a cada orientación cristalina, controla los procesos reactivos superficiales en presencia de atmósferas gaseosas, lo que determina su aplicación en dispositivos tan primordiales como sensores de gases.

Es importante señalar que durante su estudio en el SEM, se advirtió la aparición de efectos de carga en las muestras tratadas a partir de 1300 °C, haciéndose estos efectos más evidentes a medida que aumentaba la temperatura de sinterizado. Los efectos de carga evidencian una clara disminución en la conductividad del material debido a la reducción de la movilidad y concentración de portadores libres. El inicio de estos efectos de carga coincide con las primeras etapas de aparición de estructuras facetadas submicrométricas a 1300 °C, como se observa en la imagen de la figura 3.1 (c).

Al desarrollar tratamientos de sinterizado más prolongados tan sólo se genera un sensible aumento en el tamaño de los granos que conforman la superficie de las muestras. Por tanto parece que la temperatura de sinterizado es el parámetro más crítico en la determinación y regulación de los procesos de crecimiento cristalino asociados al óxido de estaño.

3.1.2. Molido mecánico

El molido mecánico es una de las múltiples técnicas empleadas en la obtención de material de tamaño nanométrico. En contraste con otras prácticas como la evaporación, la pulverización catódica o la electrodeposición, el molido permite la obtención de grandes cantidades de material nanocristalino de manera sencilla. Mediante un proceso gradual de deformación plástica, se van reduciendo y descomponiendo estructuralmente los agregados presentes en el polvo inicial. Durante este proceso mecánico de deformación se generan dislocaciones y otros defectos, cuya interacción provoca la aparición de granos de tamaño muy pequeño, llegando a alcanzar

unos pocos nanómetros ⁷⁷. Sin embargo, una de las mayores desventajas de este método radica en la posible contaminación del material tratado durante el proceso de molido, por lo que suele realizarse en presencia de una atmósfera gaseosa adecuada.

Los defectos que aparecen durante la deformación plástica generada por el proceso de molido, no son sólo responsables de los cambios estructurales provocados en la muestra, sino que en el caso de los semiconductores, también pueden modificar sus propiedades ópticas y electrónicas ⁷⁸.

El molido mecánico, apenas empleado en estudios de óxido de estaño ⁷⁹, se ha utilizado en nuestro caso con el fin de conseguir una reducción y homogeneización de las partículas que componen el polvo inicial. Todos los tratamientos mecánicos se han realizado en un molino centrífugo Retsch S100 con bolas de ágata de 20 mm de diámetro, a temperatura ambiente y en atmósfera de aire, durante tiempos comprendidos entre 10 y 100 horas.

El estudio mediante SEM de las muestras iniciales de SnO₂ en forma de polvo, revela como el tamaño medio de grano se reduce hasta los 130 nm durante las primeras etapas del proceso de molido, alcanzando dimensiones de 120 nm y 115 nm, tras prolongar el molido durante 60 horas y 100 horas. Junto a esta reducción en el tamaño de grano, también se produce una homogeneización del mismo.

Para comprobar si los tratamientos mecánicos a los que se ha sometido el polvo inicial generan la aparición de nanocristales, se han analizado las muestras mediante técnicas de XRD. La figura 3.6 muestra los difractogramas recogidos sobre el polvo de óxido de estaño inicial y los sometidos a un proceso de molido entre 30 y 100 horas. En los espectros de XRD aparecen únicamente las intensidades difractadas características del SnO₂, que mantiene en todo caso la estructura tetragonal casiterita (rutilo). De esta forma se demuestra que no ocurren cambios de fase, ni contaminación del polvo inicial, durante el proceso de molido.

Si se analizan en detalle los espectros de XRD, se aprecia como a medida que aumenta el tiempo de molido, los picos del difractograma disminuyen su intensidad y se ensanchan débilmente, lo que implicaría una sensible reducción del tamaño de grano. Además en la imagen de la figura 3.6 (b) se aprecia como los picos de mayor intensidad, como el (110) centrado en 26.6 °, se desplazan según se prolongue el proceso de molido, debido igualmente a las tensiones a las que ha sido sometido el material.

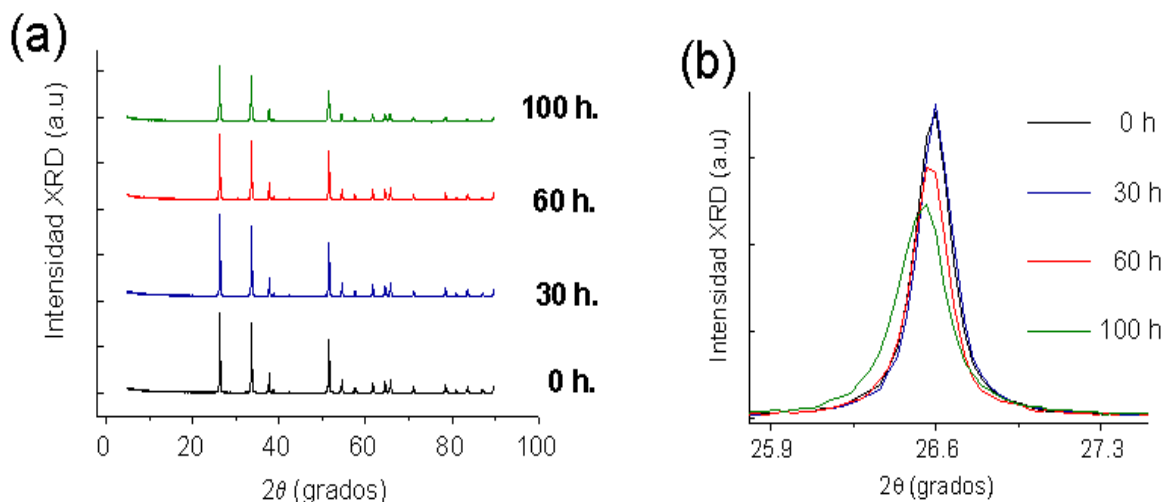


Figura 3.6. Espectros de difracción de rayos X de polvo de SnO₂ molido entre 0 y 100 horas (fig. a), junto a un detalle del pico centrado en 26.6 ° (fig. b)

El tamaño cristalino puede estimarse mediante la ecuación de Scherrer⁸⁰, puesto que una reducción en las dimensiones de los cristales presentes en el material, provoca un ensanchamiento y disminución en la intensidad de los picos asociados en el espectro de XRD:

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos \theta}$$

En esta ecuación, θ representa el ángulo de Bragg del pico estudiado, $\Delta(2\theta)$ es su anchura a mitad de altura, K es un constante dependiente de la forma del diagrama (por lo general $K = 0.9$), λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (en nuestro caso $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ correspondiente a la línea $K_{\alpha 1}$ del Cu) y D representa la longitud de coherencia, correspondiente en nuestro caso al tamaño medio aproximado de los nanocristales presentes en la muestra analizada. Para realizar un mejor estudio se ha elegido el pico correspondiente a la dirección (110), centrado en 26.6 °, por ser éste el más intenso, conllevando por tanto su análisis un menor error.

Los resultados estimados mediante la ecuación de Scherrer a partir del difractograma mostrado en la figura 3.6 (b), reflejan como el tamaño medio de los cristales se reduce de 50.4 nm (muestra sin moler) a 34.6 nm (muestra molida 100 horas). En estos cálculos deben tenerse en cuenta además mecanismos asociados a las deformaciones plásticas y tensiones mecánicas acumuladas durante el molido, por lo

que es difícil estimar cuantitativamente en qué proporción exacta se ha reducido el tamaño de grano.

Con el fin de analizar con mayor resolución la microestructura cristalina del polvo inicial y el molido durante 100 horas, se ha empleado la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Esta técnica permite caracterizar defectos tales como dislocaciones, maclas o faltas de apilamiento, con resolución espacial subnanométrica, pudiendo además determinar variaciones composicionales.

En las imágenes de la figura 3.7, se aprecia la presencia de pequeños cristales de tamaños nanométricos, en el polvo inicial. En algunos de ellos, con dimensiones menores a 5 nm, puede distinguirse una estructura geométrica parcialmente definida. Un análisis más detallado (figura 3.7. b) refleja la presencia de estructuras de menos de 3 nm compuestas por planos atómicos bien ordenados que mantienen las distancias interplanares características de la estructura rutilo. De este modo se confirma la presencia de nanocristales de SnO_2 en la muestra inicial.

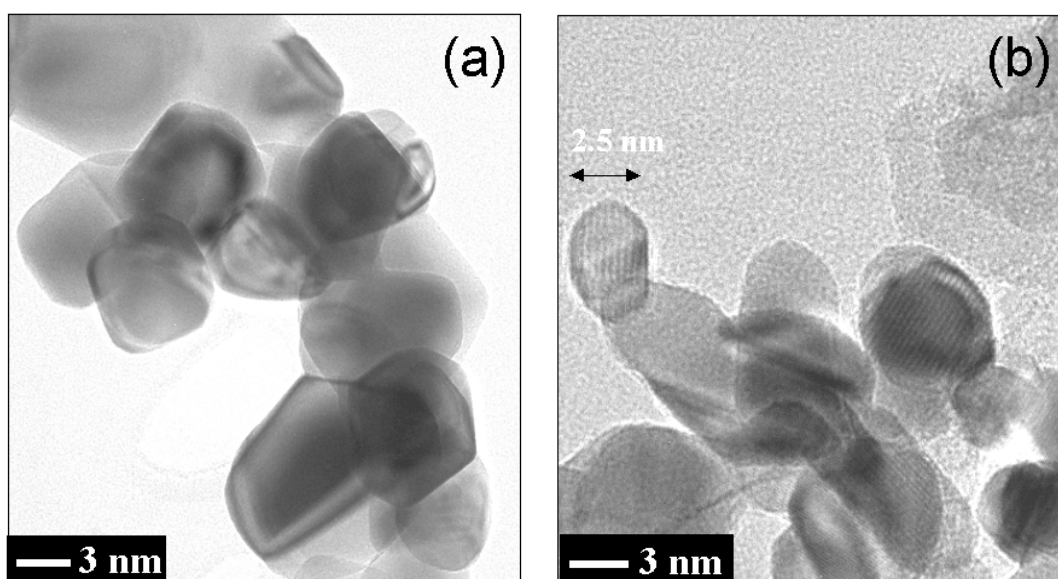


Figura 3.7. Micrografías de HRTEM de polvo de SnO_2 sin moler.

Por su parte las imágenes de HRTEM adquiridas sobre el polvo molido 100 horas (figura 3.8), reflejan una pérdida de la cristalinidad, asociada al aumento de la concentración de defectos y el grado de amorfización del material.

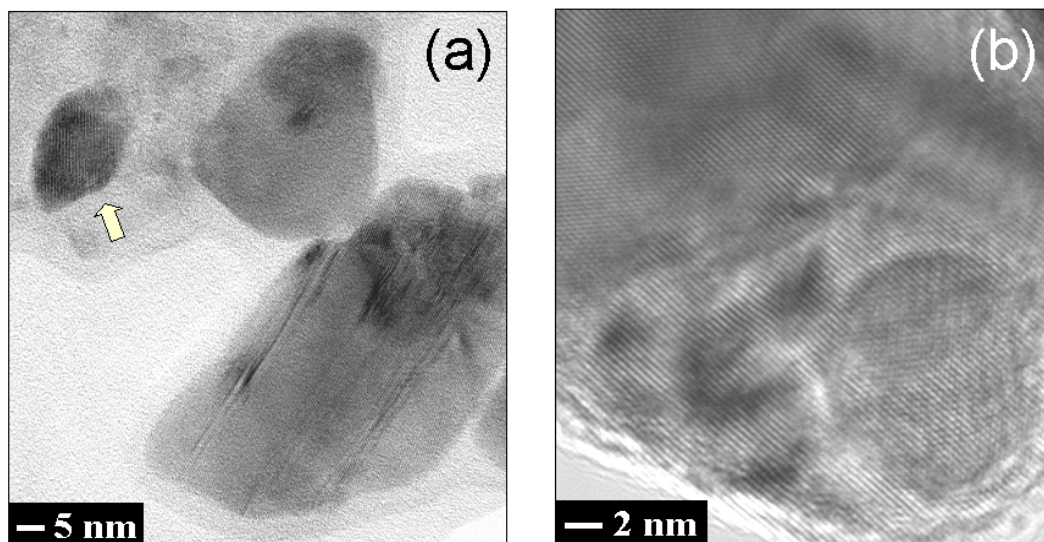


Figura 3.8. Micrografías de HRTEM de polvo de SnO_2 molido 100 horas.

Al igual que en el polvo inicial, aparecen pequeñas regiones cristalinas con tamaños de hasta 7 nm, como las marcadas con una flecha (figura 3.8 a). Sin embargo en esta ocasión se observan también regiones más defectuosas. Las tensiones mecánicas acumuladas durante el proceso de molido, provocan un aumento en la densidad de defectos que presentan estas muestras, como así demuestran las micrografías recogidas sobre el polvo molido 100 horas. Éstas presentan una microestructura más compleja, donde abundan multitud de defectos como maclas, dislocaciones parciales y planos de deslizamiento.

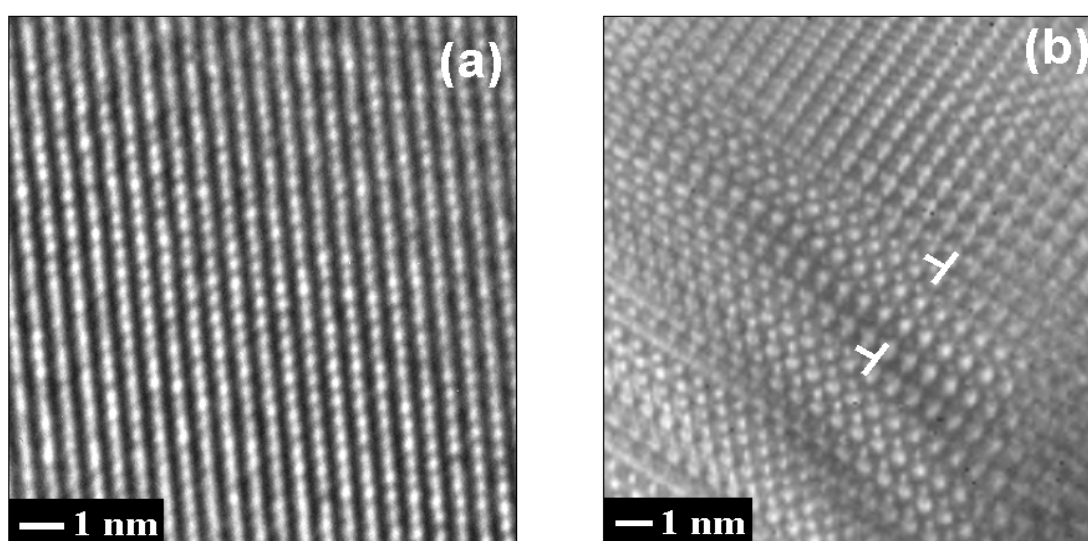


Figura 3.9. Micrografías de HRTEM adquiridas sobre muestras de polvo de SnO_2 sin moler (a) y molido durante 100 horas (b)

En las imágenes de mayor resolución de la figura 3.9 (b), se aprecia la elevada concentración de defectos en la microestructura del polvo molido durante 100 horas, frente a la distribución atómica más ordenada relativa al polvo sin moler (figura 3.9 a). Algunos de estos defectos, como las dislocaciones, aparecen marcados de modo esquemático en la figura 3.9 (b).

Partiendo de este polvo previamente molido, se han sinterizado de nuevo pastillas de SnO_2 a temperaturas entre 1000 °C y 1500 °C, durante 10 horas en presencia de una atmósfera estática de aire. Los estudios realizados mediante un SEM reflejan como la estructura superficial de las muestras sinterizadas entre 1000 °C y 1400 °C a partir del polvo molido, apenas se diferencia de la generada partiendo del polvo inicial sin moler. Sin embargo, en las estructuras facetadas micrométricas desarrolladas en el interior de las muestras obtenidas mediante tratamientos térmicos a 1500°C, sí se manifiestan con claridad los efectos provocados mediante el proceso de molido. De nuevo las muestras se han cortado para poder observar su interior.

En la figura 3.10 se aprecia como un molido prolongado sobre el polvo inicial, repercute en la reducción del tamaño final de estos cristales. El proceso de molido es igualmente responsable de la distribución de tamaños más homogénea. Mientras la muestra sinterizada a partir de polvo sin moler presenta una amplia distribución de estructuras con tamaños de hasta 150 μm (figura 3.10 a), las aparecidas tras un molido de 100 horas, apenas alcanzan las 50 μm (figura 3.10 b).

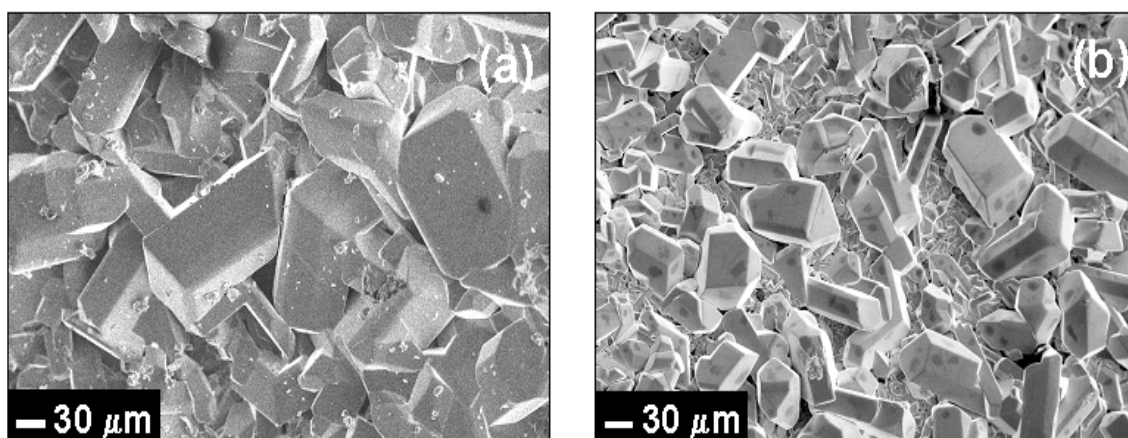


Figura 3.10. Imágenes de SEM de cristales aparecidos en el interior de las muestras M0-1500(10h)-aire, partiendo de polvo sin moler (a) y molido 100 horas (b)

Por tanto, mediante el proceso de molido al que ha sido sometido el polvo inicial, se ha conseguido reducir y homogeneizar el tamaño de las partículas que lo componen, así como el de las estructuras crecidas a partir de ellos. Del mismo modo, este tratamiento mecánico provoca una distribución de defectos característica, debido a los procesos de deformación plástica que genera.

3.1.3. Discusión de resultados

El estudio de los procesos implicados en la evolución estructural del óxido de estaño posee un elevado interés tecnológico, debido a sus potenciales aplicaciones en mecanismos de crecimiento cristalino, catálisis o reacción ante diferentes atmósferas.

Al igual que sucede con otros óxidos semiconductores, el proceso de sinterizado no sólo provoca un aumento en el tamaño de las partículas que conforman el polvo inicial ⁸¹, sino que además es responsable de los cambios estructurales que determinan las propiedades características de la muestra. En nuestro caso, el tamaño de los granos que conforman la superficie, aumenta gradualmente desde los cientos de nanómetros iniciales hasta las decenas de micras de los cristales aparecidos al sinterizar a 1500 °C. Durante esta evolución, se modifica igualmente la apariencia externa de estos granos, que comienzan a facetarse y conformar estructuras poliédricas. Los recientes trabajos de Korotcenkov et al. ⁸² sobre el In_2O_3 , proponen la sucesión de varias etapas en la evolución de la estructura de este óxido semiconductor similar al SnO_2 , durante el tratamiento de sinterizado. Inicialmente, a temperaturas reducidas, los granos de pequeño tamaño orientados aleatoriamente comienzan a aglomerarse mediante fenómenos de coalescencia. Un aumento posterior de la temperatura, provoca que en esta ocasión se agrupen los granos con orientaciones similares, dando lugar a procesos de reconstrucción a nivel local. Al realizar sinterizados a temperaturas superiores a los 1000 °C, este fenómeno se extiende a nivel global. Debe tenerse en cuenta que durante este proceso también se generan variaciones en la concentración de defectos puntuales responsables de las propiedades en superficie de este óxido.

Un proceso análogo de crecimiento cristalino puede describir los resultados aquí mostrados, obtenidos sobre muestras de SnO_2 . En nuestro caso se distinguen dos etapas

bien diferenciadas durante el proceso de crecimiento, una lenta por debajo de los 1200 °C donde suceden cambios microestructurales responsables de que los granos comiencen a crecer y agruparse, y otra rápida a temperaturas superiores, en la que dominan los procesos mediante los que se desarrollan estructuras facetadas que alcanzan tamaños de cientos de micras. Como demuestran los trabajos de Shek et al.⁸³ algunas cerámicas nanocristalinas reproducen un comportamiento similar al aquí descrito, donde durante la etapa lenta se suceden procesos de difusión superficial y ordenación cristalina responsables del lento crecimiento del tamaño de grano. Según nuestros resultados, en el caso del SnO₂ estos procesos deben comenzar a activarse a temperaturas inferiores a 1200 °C. Los tamaños de grano alcanzados durante esta etapa inicial no sobrepasan los 300 nm, mientras que en la segunda etapa alcanzan incluso las decenas de micras. Además, el interior de las muestras sinterizadas a 1500 °C presenta cristales poliédricos cuyas dimensiones en ocasiones superan las 100 µm. A medida que aumentan la temperatura y el tiempo de sinterizado, crecen las dimensiones de estos granos, junto a la densidad de las muestras.

Como se observa a partir de las imágenes mostradas en la figura 3.1 (c), los granos comienzan a facetarse a partir de temperaturas de sinterizado de 1300 °C. Este proceso conlleva un aumento en la resistividad de las muestras, como así demuestra la aparición de efectos de carga durante su estudio en el SEM. Al disminuir la conductividad del material, los electrones incidentes generan la aparición de campos eléctricos en la superficie que desvían la trayectoria de los electrones secundarios, distorsionando por tanto la imagen obtenida mediante esta técnica. En el caso del óxido de estaño, las vacantes de oxígeno son las principales responsables de su conductividad, de modo que un aumento en la resistividad como el evidenciado mediante los efectos de carga, deberá asociarse a la disminución en la concentración de estos defectos V_O, provocada en este caso por el tratamiento de sinterizado a temperaturas elevadas. Efectos similares han sido observados por otros autores⁸⁴ sobre láminas delgadas de SnO₂. De modo que la generación de estructuras facetadas conlleva una reordenación estructural en la que se reducen defectos estequiométricos, tales como las vacantes de oxígeno.

Durante el proceso de crecimiento cristalino, aquellos granos con orientaciones energéticamente favorables, crecerán de un modo preferente a expensas del resto. Este

hecho explicaría la creciente distribución de tamaños observada en las muestras sinterizadas a temperaturas elevadas. Según los diagramas de XRD realizados sobre muestras sinterizadas a temperaturas inferiores a $1500\text{ }^\circ\text{C}$, las orientaciones predominantes serían las asociadas a los planos (211), (101) y (110). De ellas, tan sólo las (110) y (101) coinciden con las señaladas por diversos estudios como las más estables energéticamente y de menor entalpía de formación asociada⁸⁵. Sin embargo, al igual que nosotros, Korotcenkov et al.^{86, 87} observan como sobre muestras de SnO_2 crecidas mediante pirólisis, domina la señal relativa a la orientación (101) en los aglomerados generados a baja temperatura, mientras que al elevar la temperatura del tratamiento, provocando así la aparición de las primeras estructuras poliédricas, se produce un aumento de la intensidad característica del plano (110) y fundamentalmente del (211) que pasa a dominar el espectro de XRD. Nuestros resultados muestran un comportamiento similar.

En nuestro caso, este proceso culmina con la generación en el interior de las muestras sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}$, de estructuras cristalinas poliédricas con tamaños de cientos de micras. Estos cristales mantienen la estructura tetragonal rutilo, como demuestran los análisis de XRD, sin embargo, las orientaciones dominantes pasan a ser las asociadas a los planos (112) y (321). Las elevadas condiciones de temperatura y presión alcanzadas en el interior de las muestras durante el desarrollo del tratamiento pueden provocar las variaciones observadas en los hábitos cristalinos. Otros factores como el ambiente gaseoso, la presencia de impurezas o los procesos de sobresaturación también pueden modificar estos hábitos⁸⁸.

El análisis de los difractogramas de XRD no evidencia la aparición durante los tratamientos de sinterizado de otros óxidos de estaño de diferente estequiometría, como el SnO o Sn_2O_3 , manteniéndose en todo caso la estructura tetragonal rutilo característica del SnO_2 . Sin embargo, algunos autores han observado como presiones elevadas en torno a los 15 GPa, provocan la generación de SnO ⁸⁹ e incluso la presencia de una fase ortorrómbica⁹⁰, en las muestras investigadas.

Casi la totalidad de los trabajos de investigación realizados sobre el óxido de estaño analizan la superficie (110), al ser ésta la más estable energéticamente y de crecimiento más sencillo. El elevado tamaño de las estructuras poliédricas mostradas en el presente trabajo de investigación, facilita además el análisis simultáneo de la

morfología y propiedades de otros planos cristalográficos. Según diversos estudios teóricos^{88, 91}, las caras (110) y (101) conllevarían un mecanismo de crecimiento estratificado, mediante capas, resultando en una superficie extremadamente plana. Por otro lado, la cara (111) crecerían mediante la adición y apilamiento de pequeñas estructuras, de modo que estas caras serían más rugosas y por tanto más reactivas, debido a la presencia en la superficie de un mayor número de enlaces insaturados. Además, otros factores como la distancia entre los cationes de Sn, que actúan como posibles centros de quimiadsorción, también dependen de la orientación cristalina considerada, por lo que cada plano reaccionará de un modo singular ante la presencia de diferentes atmósferas.

Por lo general, en el diseño de sensores de gases, se tiene en cuenta fundamentalmente de qué manera aumenta la sensibilidad a medida que se reduce el tamaño de las estructuras que conforman la superficie reactiva, sin embargo no debería olvidarse el análisis de los diferentes planos externos que participan de un modo directo en la interacción con los gases. La mayoría de las investigaciones ignoran la posibilidad de modificar la orientación cristalográfica y los procesos de cristalización con objeto de mejorar la sensibilidad, selectividad y operatividad de estos sensores.

La caracterización de los diversos planos cristalográficos que posibilitan los cristales de SnO₂ crecidos durante este estudio, ampliaría el conocimiento y aplicabilidad de este material no sólo como sensor de gases, sino en la optimización de procesos de crecimiento cristalino, reacciones de catálisis o en la utilización del óxido de estaño como sustrato.

Como ya se ha comentado, una reducción en el tamaño de las partículas que conforman la superficie reactiva del óxido de estaño utilizado como sensor de gases, conlleva un aumento en la sensibilidad del dispositivo. Una de las posibles técnicas empleadas en la obtención de material nanocristalino consiste en el molido mecánico. En nuestro caso, las micrografías de HRTEM realizadas sobre el polvo de partida sin moler demuestran la presencia de estructuras nanocristalinas con dimensiones inferiores a 5 nm. Igualmente las imágenes de HRTEM adquiridas sobre el polvo molido reflejan la existencia de nanocristales, si bien se aprecia un incremento en la densidad de defectos.

3.2. RESULTADOS DE CATODOLUMINISCENCIA

En esta sección se analiza la evolución de la señal de catodoluminiscencia (CL), junto a la distribución de defectos asociada, de muestras de SnO_2 crecidas bajo diferentes condiciones de sinterizado. Hasta el momento no existen trabajos previos de CL que profundicen en el estudio de las características y propiedades de la señal de luminiscencia del óxido de estaño. Los escasos trabajos hallados, no logran explicar el comportamiento y evolución de las bandas de emisión de CL, ni establecer una relación directa entre éstas y los niveles asociados a la distribución de defectos intrínsecos o generados durante los procesos de sinterizado en el SnO_2 . Un mejor y más amplio conocimiento de la luminiscencia característica de este material, facilitará el estudio e identificación de estos niveles y defectos asociados, ampliando la aplicabilidad de sus propiedades en dispositivos como electrodos transparentes, células solares o sensores de gases.

En consecuencia, se ha realizado un estudio inicial que recoge las principales características y propiedades de la luminiscencia del óxido de estaño en función de diversos parámetros como las condiciones de excitación o la temperatura de la muestra. Este análisis previo es imprescindible para procurar una correcta interpretación de los cambios reflejados en la señal de CL y su correlación con los diferentes tratamientos a los que se someta con posterioridad la muestra de SnO_2 , con objeto de analizar la evolución de sus propiedades.

En el presente trabajo de investigación se ha empleado la técnica de catodoluminiscencia implementada en un microscopio electrónico de barrido, trabajando con potenciales aceleradores entre 12 y 24 kV y temperaturas desde los 80 a los 300 K.

Los resultados de este estudio de luminiscencia muestran que la emisión de CL del óxido de estaño se restringe a la zona visible del espectro, entre 300 nm y 800 nm (4.13 eV - 1.55 eV). Se ha comprobado experimentalmente que no existe emisión alguna en el rango del infrarrojo cercano entre 800 nm y 1800 nm (1.55 eV – 0.69 eV). El espectro de la figura 3.11, correspondiente a la emisión del polvo de SnO_2 sin tratar, adquirido a 80 K y utilizando un potencial acelerador de 18 kV, puede considerarse representativo de la luminiscencia del óxido de estaño. En él pueden observarse las

contribuciones más significativas a la señal de CL, que se repetirán con mayor o menor relevancia a lo largo del presente trabajo de investigación.

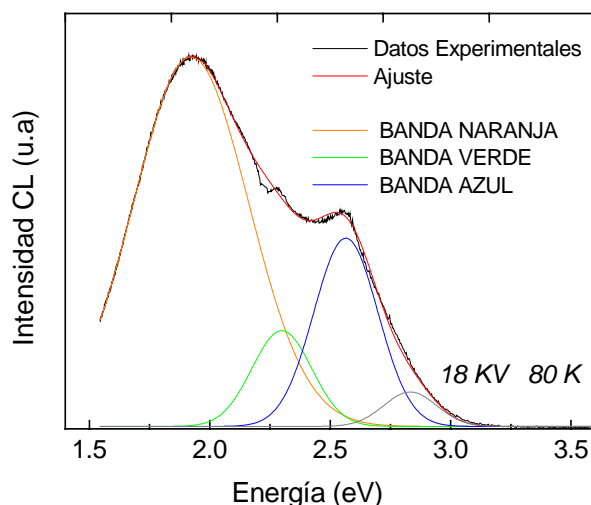


Figura 3.11. Espectro de CL adquirido a 80 K y 18 kV sobre polvo de SnO_2 sin tratar.

En la figura 3.11 también se incluye un ajuste de los datos experimentales a bandas tipo gaussianas, realizado mediante el programa *PEAK FIT* (Jandel Scientific). En este proceso se ha tratado de incluir el menor número de bandas posible que en conjunto generen un espectro similar al adquirido experimentalmente. El ajuste resulta en tres bandas principales de emisión centradas en:

- 1.94 eV (640 nm) *Banda naranja.*
- 2.25 eV (550 nm) *Banda verde.*
- 2.58 eV (480 nm) *Banda azul.*

Si bien los ajustes denotan la presencia de una cuarta banda centrada en 2.82 eV, ésta no se analizará en profundidad al no contribuir significativamente a la señal total de CL, ni variar apenas su intensidad relativa a lo largo de los diferentes tratamientos desarrollados durante el estudio del óxido de estaño.

En los espectros analizados no aparece la emisión característica del borde de banda⁵ del óxido de estaño en 3.6 eV, debido a la mayor eficiencia de los procesos de recombinación radiativa asociados a las bandas de emisión centradas en 1.94 eV, 2.25 eV y 2.58 eV.

El estudio del óxido de estaño mediante catodoluminiscencia, se centrará por tanto en el análisis del comportamiento y evolución de las intensidades relativas de estas tres bandas de emisión principales, denominadas *banda naranja*, *banda verde* y *banda azul*.

3.2.1. Temperatura de la muestra

Al igual que la estructura de bandas, o las propiedades ópticas y eléctricas de un semiconductor, la luminiscencia depende en gran medida de la temperatura. Variaciones en la temperatura del semiconductor, provocan cambios en la interacción electrón-fonón, junto a modificaciones en la disposición de las bandas de energía, dependientes de la estructura de la red cristalina. Al reducir la temperatura de la muestra, se favorece la eficiencia de los procesos de recombinación radiativa frente a los no radiativos, aumentando la intensidad y sensibilidad de la señal de CL registrada.

En la figura 3.12 se presentan los espectros adquiridos sobre una muestra sinterizada a 1000 °C durante 10 horas, manteniendo las condiciones de excitación constantes y variando únicamente la temperatura a la que se encuentra la muestra, entre 90 K y 300 K.

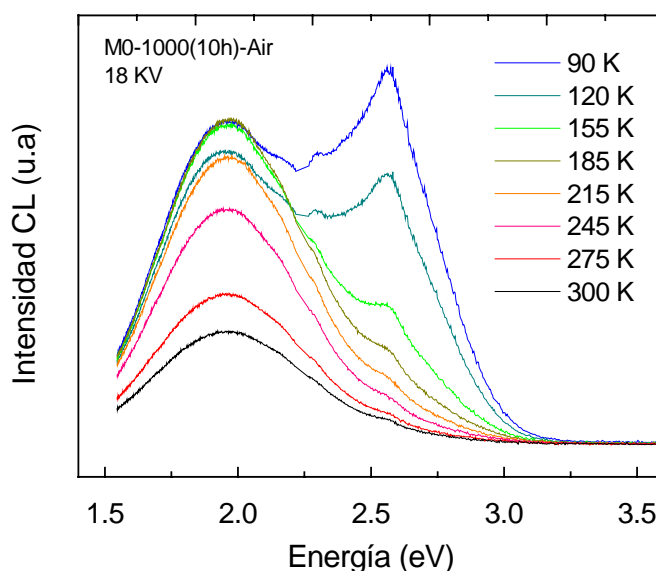


Figura 3.12. Espectros de CL adquiridos a temperaturas entre 90 K y 300 K, sobre una muestra de SnO_2 sinterizada en aire a 1000 °C durante 10 horas.

Se aprecia como la intensidad de la señal total de CL se reduce a medida que aumenta la temperatura de la muestra, al favorecer de este modo las recombinaciones no radiativas. Por tanto, esta atenuación en la intensidad de la luminiscencia puede explicarse considerando la participación de un proceso de recombinación no radiativo activado térmicamente.

En los espectros de la figura 3.12 también se observa como las variaciones en la temperatura del semiconductor provocan cambios en las intensidades relativas de las tres emisiones principales que componen el espectro de CL, la banda azul, la verde y la naranja. Sin embargo, en ningún caso ocurren desplazamientos apreciables de los picos de emisión.

- La intensidad de la *banda azul* (2.58 eV) aumenta progresivamente al disminuir la temperatura hasta los 90 K, llegando incluso a convertirse en la contribución más importante por debajo de los 120 K.
- La *banda verde* (2.25 eV) reproduce un comportamiento análogo al de la banda azul, aumentando su intensidad relativa según decrece la temperatura de la muestra hasta los 90 K.
- Inicialmente la *banda naranja* (1.94 eV) también se intensifica a medida que desciende la temperatura de la muestra, sin embargo este comportamiento se altera a temperaturas inferiores a 155 K. Por debajo de esta temperatura el proceso se invierte, la intensidad de esta banda comienza ahora a decrecer según la temperatura se aproxima a los 90 K, para terminar aumentando de nuevo en este último paso. Una distribución más complicada de los niveles implicados en esta emisión, explicaría el complejo comportamiento descrito por esta banda.

Atendiendo al *modelo de coordenada configuracional*⁹², la evolución en la intensidad de estas bandas con la temperatura, puede describirse mediante una ley exponencial de la forma:

$$I = \frac{I_0}{1 + c \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right)}$$

donde E_A representa la energía de activación térmica del proceso, mientras c es una constante y por I_0 se define la intensidad de la señal de CL a 90 K.

Mediante un ajuste exponencial se han estimado las energías de activación asociadas a cada emisión, obteniendo valores de (60 ± 2) meV para la banda azul, (51 ± 5) meV para la banda verde y (236 ± 12) meV para la banda naranja. Sobre esta última se ha realizado el ajuste a temperaturas superiores a 120 K. Las diferencias en el comportamiento y energías de activación entre estas bandas evidencia un origen distinto para cada emisión.

En la figura 3.13 se muestran los ajustes realizados para las dos bandas de emisión más intensas, la banda azul y la banda naranja.

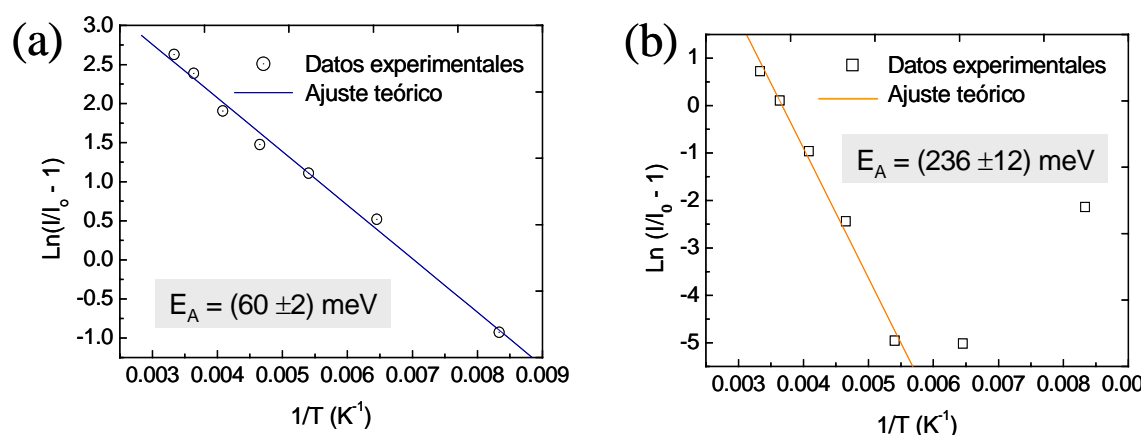


Figura 3.13. Evolución con la temperatura de la intensidad de CL de las bandas azul (fig. a) y naranja (fig. b), junto a los ajustes lineales realizados para estimar sus energías de activación.

3.2.2. Densidad de excitación

En este apartado se ha realizado también un estudio espectral de la luminiscencia en función de la densidad de excitación. Las condiciones de elevada densidad de excitación corresponden a aquéllas en las que se emplea el haz electrónico enfocado sobre la superficie de la muestra, de modo que éste reparta su energía sobre un área menor. Por el contrario, al desenfocar el haz, disminuye el número de electrones inyectados en la muestra por unidad de área, lo que genera una densidad de excitación menor.

La figura 3.14 recoge los espectros adquiridos sobre una muestra sinterizada en aire a 1000 °C durante 10 horas, trabajando a 80 K, con un potencial acelerador de 18 kV, en condiciones de alta (enfocado) o baja (desenfocado) excitación.

La señal total de CL aumenta desenfocando el haz, ya que al irradiar un área mayor se eleva el número de procesos excitados que contribuyen a la luminiscencia. Sin embargo, las distintas emisiones que componen la señal de CL evolucionan de modo desigual.

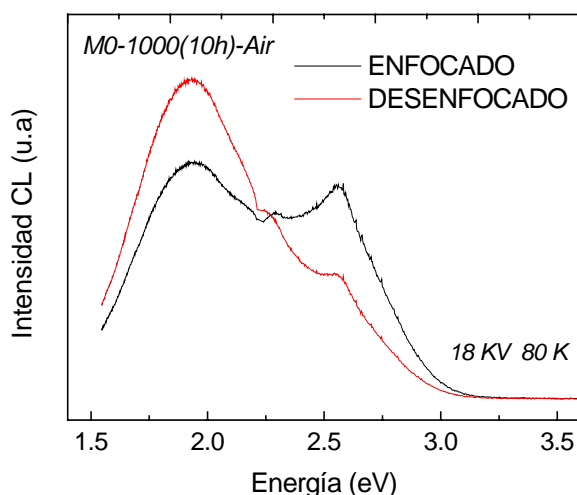


Figura 3.14. Espectros de CL adquiridos a 80 K y 18 kV en condiciones de alta densidad de excitación (ENFOCADO) y baja densidad de excitación (DESENFOCADO).

El hecho de trabajar en condiciones de excitación reducida, con el haz desenfocado, provoca un aumento en la intensidad relativa de la banda naranja (1.94 eV), mientras que la intensidad de la banda azul (2.58 eV) disminuye.

Por el contrario, condiciones de elevada excitación, favorecen un aumento en la intensidad de la banda azul en detrimento de la emisión naranja. Debido a su energía asociada (1.94 eV), esta transición podría relacionarse con centros profundos dentro del intervalo de energías prohibidas del SnO₂. Por lo general los centros profundos constituyen trampas electrónicas muy eficientes, sin embargo si su concentración es reducida, estas trampas pueden llenarse e incluso saturarse al trabajar en condiciones de elevada excitación. Los electrones que no puedan ser atrapados por estos centros saturados, cuya probabilidad de recombinación sería en principio mayor, pasarán a contribuir a la emisión de mayor energía (banda azul), aumentando así su intensidad relativa en el espectro de CL.

Sin embargo, al trabajar con el haz desenfocado, de modo que la densidad de excitación sea menor, estos centros profundos responsables de la emisión naranja no

llegan a saturarse. En este caso, los electrones contribuirán en mayor medida al proceso de recombinación responsable de la emisión naranja, y en menor proporción a la emisión azul, al ser esta recombinación menos probable.

Las bandas azul (2.58 eV) y naranja (1.94 eV) presentes en el espectro de emisión del SnO₂, evolucionan de modo desigual ante variaciones en las condiciones de excitación, de modo que pueden asociarse a procesos de recombinación competitivos, con distinto origen.

3.2.3. Potencial acelerador

Al igual que se ha variado la densidad de excitación con el fin de estudiar el comportamiento de la luminiscencia característica del óxido de estaño, también puede controlarse la energía suministrada al semiconductor mediante el potencial acelerador del haz electrónico. Con tan sólo modificar la energía de los electrones incidentes sobre la muestra, puede obtenerse información del material en función de la profundidad de penetración del haz, distinguiendo de este modo la emisión relacionada con efectos de superficie, de la proveniente del material masivo.

Trabajando con potenciales aceleradores débiles, los electrones no conseguirán profundizar más de una micra en el interior de las muestras, por lo que primarán las emisiones relativas a niveles de defectos asociados a regiones más superficiales. Por otro lado, potenciales más energéticos excitarán un mayor número de procesos radiativos, incrementando así la señal total de CL y provocando una modificación en la contribución relativa de las distintas emisiones. En esta señal se incluirán junto a los procesos asociados a estados en superficie, otros relacionados con defectos propios del material masivo puesto que los potenciales empleados provocan que la señal provenga de una región más profunda. En nuestro caso la profundidad de penetración de los electrones incidentes en las muestras oscila entre 1 μm y 3.3 μm , según se trabaje con potenciales de 12 o 24 kV.

En el análisis de la señal de CL debe considerarse que la potencia de excitación no se ha mantenido constante durante el estudio, por lo que las variaciones en la luminiscencia podrían verse influidas por las diferentes condiciones de excitación y no sólo por la profundidad de penetración.

Los espectros de CL se han adquirido a temperaturas de 80 K, sobre una muestra de SnO₂ sinterizada en aire durante 10 horas a 1000°C, manteniendo el haz enfocado en todo momento sobre la superficie. En el estudio se han empleado potenciales aceleradores entre 12 y 24 KV.

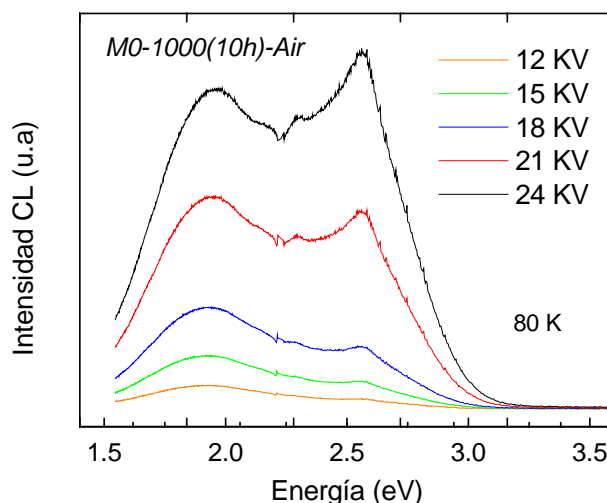


Figura 3.15. Espectros de CL adquiridos a 80 K con diferentes potenciales aceleradores del haz electrónico entre 12 kV y 24 kV.

En los espectros adquiridos a 12 y 15 kV domina la banda naranja (1.94 eV), lo que relaciona esta emisión con transiciones radiativas fácilmente excitables, entre niveles asociados a la superficie del semiconductor. Por otro lado, incrementando el potencial acelerador se provoca un aumento considerable en la señal de luminiscencia, al excitar de este modo un mayor número de procesos radiativos. En concreto, la emisión azul (2.58 eV) es la que registra un aumento significativo en su intensidad relativa al elevar la energía de los electrones incidentes hasta los 24 keV. En esta ocasión, los procesos de recombinación responsables de esta emisión más energética estarían relacionados con defectos del SnO₂ asociados no sólo a su superficie, sino fundamentalmente al material masivo.

El análisis de las bandas que conforman la señal de CL, demuestra que los picos de emisión no se desplazan al variar las condiciones de excitación.

En resumen, la luminiscencia característica del óxido de estaño posee tres contribuciones principales centradas en 1.94 eV (banda naranja), 2.25 eV (banda verde) y 2.58 eV (banda azul). La intensidad relativa de estas bandas, y por tanto la señal total

de CL, varía en función de la temperatura de la muestra y las condiciones de excitación. Del estudio de la evolución de la luminiscencia, se deduce un distinto origen para las emisiones naranja y azul. La banda naranja, más compleja, puede asociarse a procesos de recombinación que incluyan centros profundos relacionados con defectos generados en la superficie del óxido. Por su parte, en la emisión azul contribuyen también niveles difícilmente excitables generados por defectos asociados al material masivo.

Una vez analizado el comportamiento básico de la luminiscencia del óxido de estaño en función de la temperatura y las condiciones de excitación, se ha procedido a realizar un estudio más amplio sobre muestras crecidas bajo distintas condiciones, donde se recoge el comportamiento y la evolución de las bandas de emisión. De este modo se ha investigado la manera en la que diversos parámetros como la temperatura, el tiempo de sinterizado, las atmósferas en las que se desarrollan los tratamientos, el molido previo del polvo inicial o la orientación cristalina, influyen en las propiedades de luminiscencia y distribución de defectos del óxido de estaño.

3.2.4. Tiempo de molido

En nuestro caso se ha empleado el molido mecánico con el fin de generar la reducción y homogeneización del tamaño de las partículas que componen el polvo inicial. Mediante este método pueden alcanzarse incluso tamaños nanométricos, lo que implicaría la posible aparición de efectos cuánticos de confinamiento detectables por luminiscencia ^{93, 94}. El estudio de las propiedades electrónicas y ópticas del óxido de estaño nanocristalino posee un elevado interés, debido fundamentalmente a sus aplicaciones en sensores de gases. La sensibilidad de estos detectores aumenta a medida que se reduce el tamaño de las partículas que lo conforman. Además, mediante los procesos de deformación plástica generados durante el molido, se origina la aparición de defectos responsables de la modificación en las propiedades de luminiscencia del semiconductor ⁷⁸. Sin embargo, no se tiene constancia de la existencia de estudios realizados sobre el SnO₂ molido donde se empleen técnicas de luminiscencia.

Mediante el estudio de SEM y XRD, pudo apreciarse como las partículas que conforman el polvo de SnO₂ reducían su tamaño al prolongar el proceso de molido (apartado 3.1.2). Estos tratamientos mecánicos a los que se ha sometido el polvo inicial también provocan variaciones en la luminiscencia de las muestras sinterizadas a partir de ellos. Con objeto de estudiar tal efecto sobre la señal de CL, se han sinterizado muestras durante 10 horas a 1000 °C en atmósfera estática de aire, partiendo de polvo sin moler o molido durante 30, 60 y 100 horas. Al considerar el tiempo de molienda como la única variable que diferencia las muestras analizadas, cualquier variación observada en la luminiscencia podrá asociarse a los cambios generados durante este proceso de molido.

La siguiente figura muestra los espectros recogidos a baja temperatura (90 K), con un potencial acelerador de 18 kV y el haz electrónico enfocado.

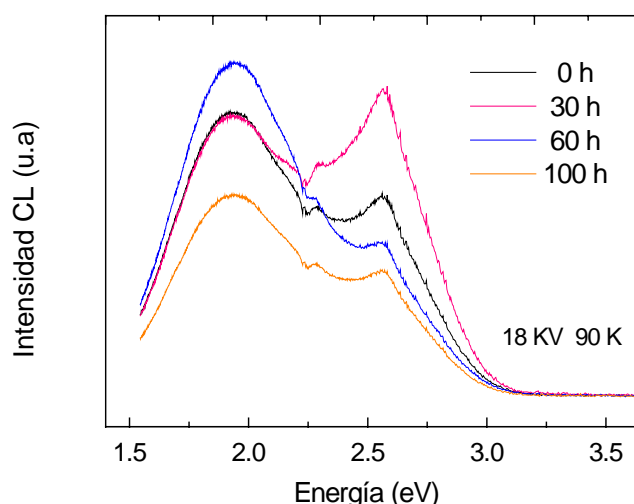


Figura 3.16. Espectros de CL adquiridos a 90 K y 18 kV sobre muestras sinterizadas en aire a 1000 °C durante 10 h, partiendo de polvo sin moler y molido 30, 60 y 100 horas.

En los espectros de la figura 3.16, se observa como los diferentes tiempos de molido provocan variaciones en la evolución de la señal de CL. La intensidad de la banda azul (2.58 eV) aumenta tras molidos cortos de 30 horas, para disminuir posteriormente a medida que se prolonga el tiempo de molido durante 60 y 100 horas.

Por su parte, la banda naranja (1.94 eV) reproduce un comportamiento análogo, aumentando tras las primeras etapas de molido y decreciendo nuevamente tras moler durante 100 horas.

Así, mientras tiempos cortos de molido provocan variaciones en las intensidades relativas de las bandas azul y naranja, procesos de molido más prolongados reducen apreciablemente la intensidad de la señal total de CL. Efectos similares se han observado en otros óxidos semiconductores como el ZnO ⁹⁵. Estas variaciones en las intensidades relativas de las emisiones que componen la señal de CL, presuponen una relación entre la luminiscencia y los diferentes defectos generados durante el proceso de molido.

El posible confinamiento cuántico generado por la aparición de nanocristales mediante el molido, daría lugar a cambios en la luminiscencia característica del SnO_2 , provocando un desplazamiento hacia energías mayores. En nuestro caso, el estudio de los espectros de CL no refleja efectos relacionados con el confinamiento cuántico, lo que no implica que no existan nanocristales, sino que no se encuentran en una proporción suficiente, o no presentan el tamaño mínimo como para evidenciar sus efectos en la señal de catodoluminiscencia.

3.2.5. Temperatura de sinterizado

La intensidad total de la señal de CL depende considerablemente de la temperatura a la que haya sido sinterizada cada muestra, de modo que las variaciones en la luminiscencia pueden relacionarse con los cambios inducidos mediante estos tratamientos térmicos en la estructura y distribución de defectos del óxido de estaño.

Todas las muestras estudiadas en este apartado han sido sinterizadas en atmósferas estáticas de aire, durante 10 horas, partiendo de polvo sin moler y variando la temperatura de sinterizado entre 1000 °C y 1500 °C.

En la figura 3.17, se presentan los espectros adquiridos a una temperatura de 80 K, trabajando con el haz electrónico enfocado y un potencial acelerador de 18 kV, sobre

estas muestras sinterizadas a diferentes temperaturas. Junto a ellos, y a modo de referencia, también se incluye el espectro relativo al polvo inicial de SnO_2 sin tratar.

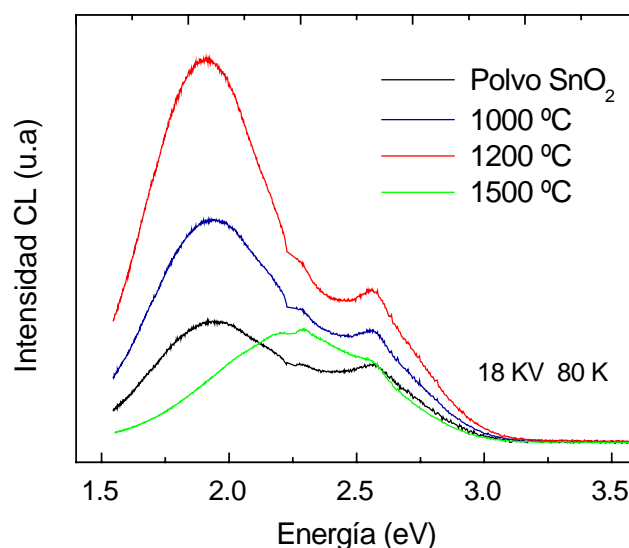


Figura 3.17. Espectros de CL adquiridos a 80 K y 18 kV sobre muestras de SnO_2 sinterizadas en aire durante 10 horas a temperaturas entre 1000 °C y 1500 °C. Junto a ellos también se incluye el espectro relativo al polvo de referencia, sin tratar.

En la mayoría de los espectros de CL domina la emisión naranja (1.94 eV), si bien pueden apreciarse igualmente con claridad las contribuciones relativas a las bandas verde (2.25 eV) y azul (2.58 eV). Los sinterizados realizados a 1100°C y 1300°C, no inducen variaciones cualitativas apreciables en los espectros de CL, de modo que éstos no se han incluido en la figura 3.17.

El proceso de sinterizado a 1000 °C, provoca un incremento inicial en la emisión de CL respecto a la del polvo de referencia, sin embargo esta emisión mantiene una apariencia similar.

La luminiscencia continúa aumentando progresivamente a medida que se eleva la temperatura del tratamiento, alcanzando su máximo en la señal relativa al SnO_2 sinterizado a 1200 °C. En concreto, la banda naranja (1.94 eV) es la que incrementa su intensidad en mayor proporción durante esta evolución de la luminiscencia con la temperatura de sinterizado. Cabe señalar que mediante el estudio morfológico de las muestras realizado en el SEM (apartado 3.1), ya se observó como 1200 °C representaba una temperatura de cambio crítica en la evolución estructural y por tanto en la relativa distribución de defectos de las muestras.

Por el contrario, sinterizados realizados a temperaturas superiores a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, generan una apreciable disminución en la intensidad de la señal de CL. De nuevo la banda naranja es la que registra una mayor reducción, llegando incluso casi a desaparecer en los espectros relativos a las muestras tratadas a temperaturas de $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Esta marcada reducción en la intensidad de la emisión naranja coincide con los procesos de generación de estructuras poliédricas, junto a la aparición de efectos de carga relacionados con el descenso en la conductividad del material, ya mencionados en el apartado 3.1.

El espectro de catodoluminiscencia recogido sobre las muestras sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ presenta un aspecto diferente, si bien su deconvolución no resulta en la aparición de ninguna banda de emisión diferente a las anteriores, como se demuestra en la figura 3.18. En este caso, la banda verde centrada en 2.25 eV es la que por primera vez contribuye en mayor proporción a la señal total de CL, en la que apenas aparece la banda naranja.

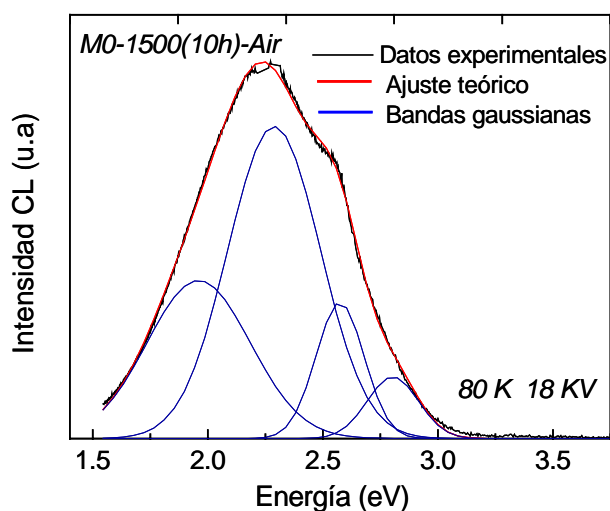


Figura 3.18. Espectro de CL adquirido a 80 K y 18 kV sobre una muestra de SnO_2 sinterizada durante 10 h en aire a $1500\text{ }^\circ\text{C}$. También se representa el ajuste de los datos experimentales a bandas tipos gaussianas.

Por su parte, la banda azul (2.58 eV), está presente en mayor o menor proporción, en los espectros de todas las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas, así como en el espectro del polvo inicial.

Junto al estudio espectral de la emisión CL en función de la longitud de onda, también se ha investigado la distribución de defectos luminiscentes presentes en el

óxido de estaño, mediante imágenes de CL pancromáticas adquiridas a 80 K y 15 kV. En las siguientes figuras se muestran las imágenes de CL junto a las correspondientes de SEM, adquiridas sobre la superficie de muestras sinterizadas durante 10 horas en aire a 1200 °C y 1500 °C.

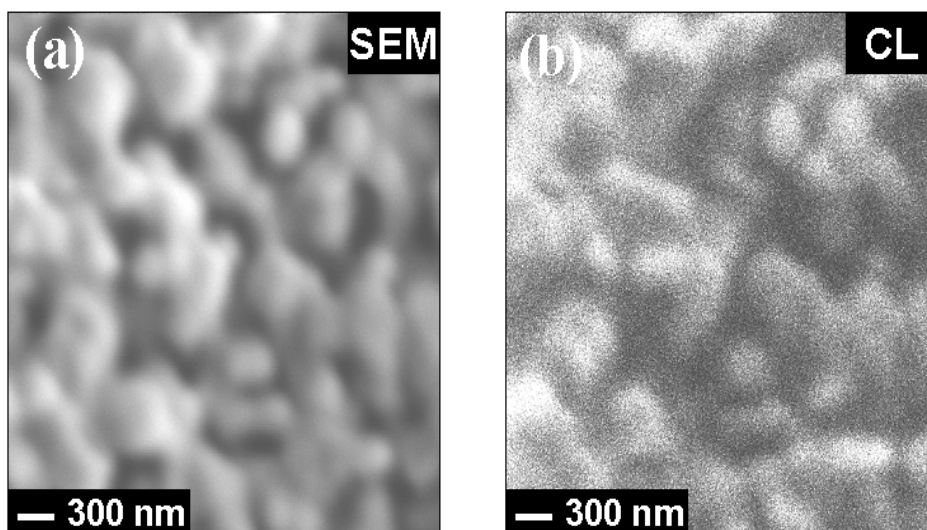


Figura 3.19. Imágenes de SEM (a) y CL (b) adquiridas a 80 K y 15 kV sobre la superficie de una muestra de SnO_2 sinterizada a 1200 °C durante 10 h en aire.

En las imágenes de CL de las muestras sinterizadas a 1200 °C (figura 3.19 b), se observa un contraste marcadamente topográfico, apareciendo los granos brillantes y las fronteras y zonas intergranulares oscuras. No obstante puede que la resolución alcanzada por esta técnica, dependiente de las condiciones de excitación y la longitud de difusión de portadores, no sea suficiente para conseguir distinguir e identificar pequeñas variaciones espaciales en la señal de luminiscencia.

Los granos que conforman la superficie de las muestras sinterizadas a 1500 °C alcanzan tamaños de decenas de micras, más adecuados a la resolución de esta técnica de caracterización mediante CL. En esta ocasión el análisis de las imágenes mostradas en la figura 3.20 refleja un marcado aumento de la emisión (2.25 eV) asociada a las fronteras de grano, que aparecen intensamente brillantes (figura 3.20 b). Estas fronteras suelen corresponder a regiones que presentan una elevada densidad de defectos, lo que influirá en sus propiedades de luminiscencia.

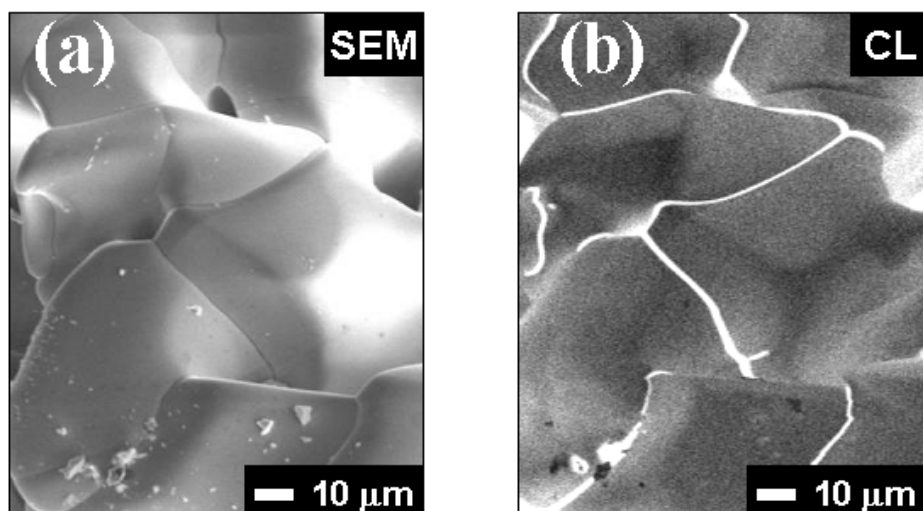


Figura 3.20. Imagen de SEM (fig. a) y de CL (fig. b), adquiridas a 80 K y 15 KV sobre la superficie de muestras de SnO_2 sinterizadas en aire durante 10 h. a 1500°C.

3.2.6. Tiempo de sinterizado

Prolongando el tratamiento térmico al que se han sometido las muestras, se consiguen potenciar los efectos generados mediante el proceso de sinterizado. En la siguiente figura 3.21, se presentan los espectros recogidos sobre muestras sinterizadas a 1000 °C durante 2, 3 y 10 horas.

Al prolongar los tratamientos de sinterizado, tan sólo se observa un leve descenso en la intensidad relativa de la banda naranja (1.94 eV).

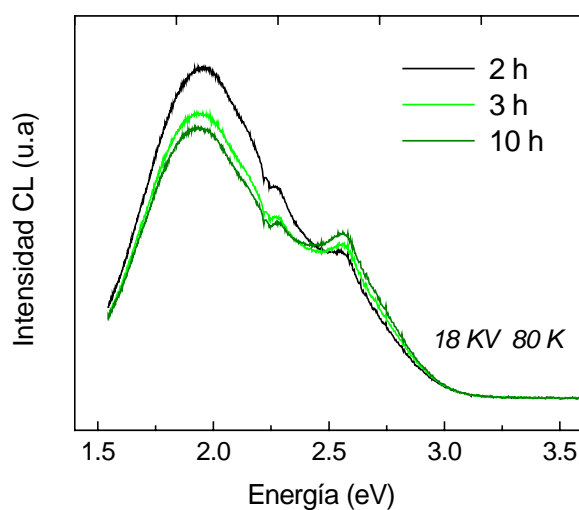


Figura 3.21. Espectros de CL adquiridos a 80 K y 18 kV sobre muestras de SnO_2 sinterizadas en aire a 1000 °C durante tiempos comprendidos entre 2 y 10 horas.

Parece claro que la temperatura es un factor más determinante en la generación y evolución de la señal de CL del óxido de estaño. El tiempo de sinterizado tan sólo consigue evidenciar de modo más fehaciente los efectos inducidos mediante la temperatura a la que se realiza el tratamiento.

3.2.7. Orientación cristalina

El elevado tamaño de las estructuras poliédricas crecidas en el interior de las muestras al sinterizar a 1500°C , permite realizar un amplio estudio de la emisión de CL en función de las diferentes orientaciones cristalinas que presenten las caras del cristal. Cada plano cristalográfico posee una distribución de defectos característica asociada al modo en que se disponen los átomos en su superficie, lo que determina sus propiedades y aplicaciones tecnológicas no sólo en sensores de gases, sino igualmente en procesos de catálisis y mecanismos de crecimiento cristalino.

La figura 3.22 muestra uno de estos cristales de SnO_2 junto a los espectros de CL representativos de las caras marcadas en la imagen como A y B. Estos espectros se han adquirido a 80 K mediante un potencial acelerador de 15 kV, con el fin de estudiar básicamente procesos relacionados con la superficie del óxido. En la figura 3.22 (b), se muestran los espectros normalizados.

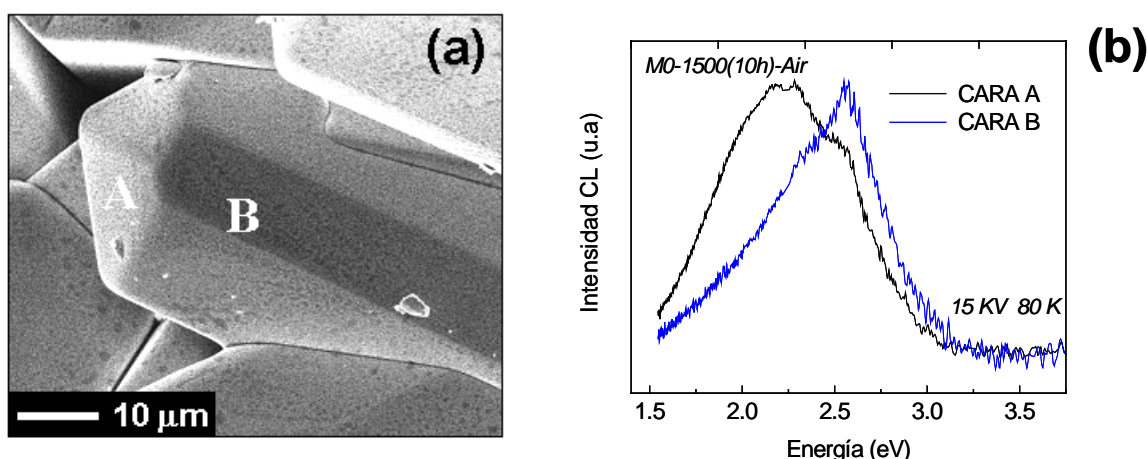


Figura 3.22. Imagen de SEM (fig. a) de un cristal crecido en el interior de las muestras de SnO_2 sinterizadas a 1500°C en aire durante 10 horas, junto a espectros de CL (fig. b) adquiridos a 80 K y 15 kV sobre las caras marcadas en la fig.a como A y B.

El espectro adquirido sobre la cara A (*piramidal*), reproduce el comportamiento general observado en estas muestras, según el cual la banda verde (2.25 eV) es la que presenta una mayor intensidad relativa. Sin embargo al estudiar el espectro adquirido sobre la cara B (*lateral*), la emisión de 2.25 eV se reduce, dominando en este caso la banda azul (2.58 eV).

El estudio más completo de la señal de catodoluminiscencia en función de la orientación cristalina realizado sobre decenas de cristales de SnO₂, demuestra la representatividad de estos resultados, según los que en las caras laterales domina la emisión azul (2.58 eV), mientras que en las piramidales lo hace la verde (2.25 eV). En ninguno de los casos la banda naranja (1.94 eV) contribuye significativamente a la señal de CL, al contrario que sucedía a temperaturas de sinterizado inferiores donde era la contribución principal.

Se demuestra por tanto, que la emisión de CL depende significativamente de la orientación cristalina, puesto que la estructura atómica de cada cara provoca una distribución de defectos característica que controla los diferentes procesos de adsorción de moléculas en la superficie. Otros óxidos semiconductores, como el ZnO, presentan igualmente una dependencia de la luminiscencia en función de la orientación cristalina analizada⁹⁶.

3.2.8. Atmósfera de sinterizado

Una de las principales y demostradas aplicaciones del óxido de estaño reside en su utilidad como sensor de gases, por lo que resulta de excepcional relevancia investigar la forma en que la superficie de este óxido reacciona ante la presencia de diferentes atmósferas presentes durante el tratamiento de sinterizado.

Las muestras analizadas en este apartado han sido sometidas a un mismo tratamiento térmico a 1000 °C durante 10 horas, variando exclusivamente la atmósfera estática presente durante el proceso de sinterizado. Se han elegido atmósferas oxidantes (aire, oxígeno), reductoras (nitrógeno) e inertes (argón), de manera que pueda desarrollarse un completo estudio de la influencia que atmósferas tan diversas ejercen sobre la luminiscencia del óxido de estaño.

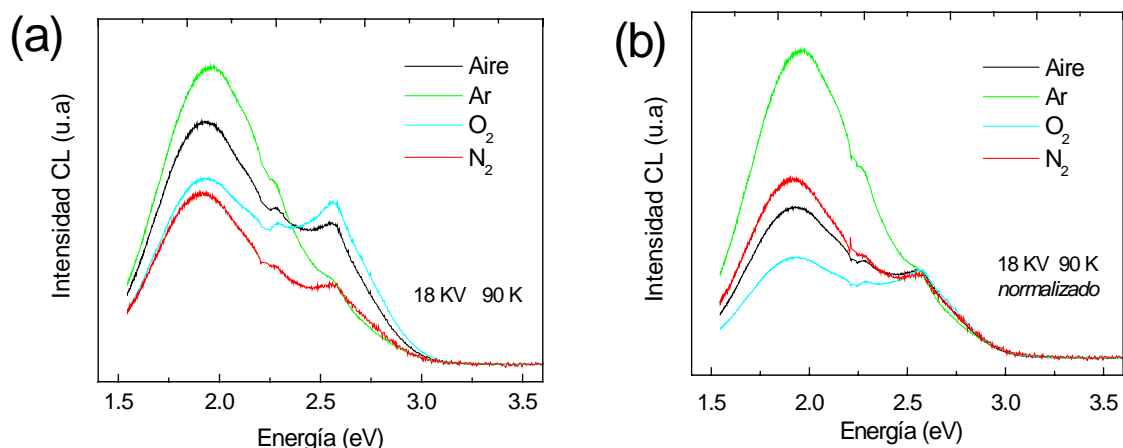


Figura 3.23. Espectros de CL adquiridos a 90 K y 18 kV sobre muestras de SnO_2 sinterizadas a 1000 °C durante 10 horas en atmósferas de aire, Ar, O_2 , y N_2 . La figura (b) representa los espectros normalizados respecto a la emisión azul (2.58 eV).

En la figura 3.23 (a) se muestran los espectros originales recogidos sobre esta serie de muestras sinterizadas en presencia de diferentes atmósferas, mientras que en la figura 3.23 (b) dichos espectros se han normalizado respecto a la intensidad relativa de la banda azul (2.58 eV), con objeto de apreciar de modo más efectivo la evolución en la intensidad de CL de la emisión naranja (1.94 eV).

Tomando como referencia las muestras sinterizadas en aire, el análisis de los espectros de la figura 3.23 (b) refleja una reducción en la intensidad relativa de la banda naranja (1.94 eV) al desarrollar los tratamientos en presencia de una atmósfera de O_2 . Sin embargo los sinterizados realizados en atmósferas reductoras como el N_2 , y fundamentalmente inertes, como el Ar, provocan un claro aumento en la intensidad relativa de esta emisión. Por otro lado, la atmósfera inerte de argón es responsable del incremento en la señal total de CL como así reflejan los espectros de la figura 3.23 (a). De nuevo la intensidad relativa de la banda naranja (1.94 eV) es la que aumenta en mayor proporción.

También se han registrado imágenes pancromáticas de CL en función de la atmósfera de sinterizado (argón y aire) con el fin de estudiar la evolución en la distribución de centros luminiscentes. En el caso de las muestras sinterizadas a 1500 °C en aire, la señal de CL provenía básicamente de las fronteras de grano, como quedó patente en las imágenes de la figura 3.20. Del mismo modo, al realizar el proceso de sinterizado en una atmósfera inerte de argón, se mantiene este contraste asociado a las

fronteras, como se aprecia en la figura 3.24. Sin embargo en esta ocasión, las fronteras presentan un contraste luminiscente superior al observado en las muestras sinterizadas en aire.

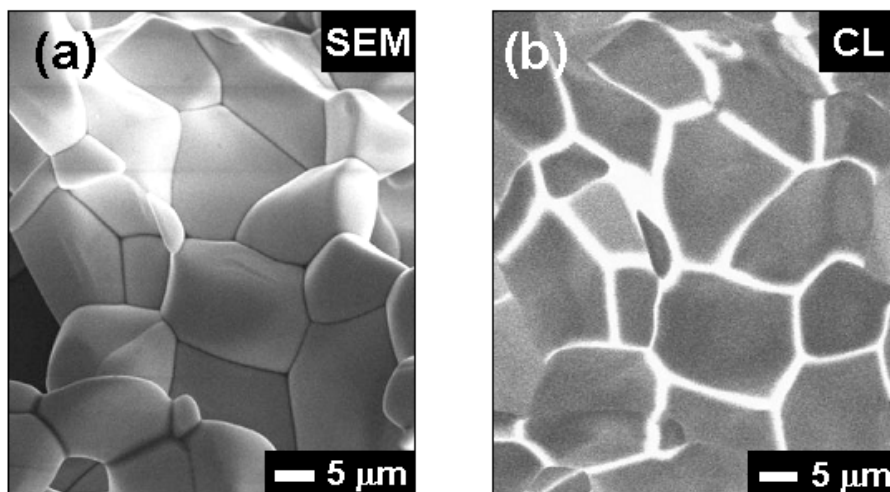


Figura 3.24. Imágenes de SEM (fig. a) y CL (fig. b) adquiridas a 80 K y 18 kV sobre la superficie de muestras de SnO_2 sinterizadas en argón durante 10 horas a 1500 °C.

En la figura 3.25 se presentan los espectros de CL adquiridos sobre estas mismas muestras sinterizadas en aire y argón. En ellos tan sólo se observa una fuerte variación en la intensidad relativa de la señal CL, que muestra en ambos casos la misma estructura de bandas donde domina la emisión verde (2.25 eV). El hecho de que los espectros posean el mismo aspecto, indica que si bien aumenta la intensidad de la emisión de CL al sinterizar en argón, no parecen existir variaciones determinantes en la distribución de los defectos responsables de esta emisión.

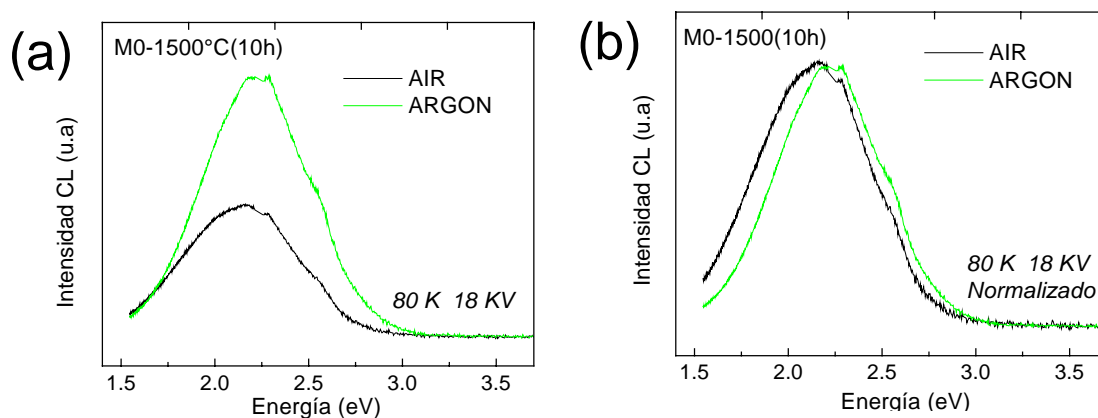


Figura 3.25. Espectros de CL adquiridos a 80 K y 18 kV sobre muestras sinterizadas durante 10 horas a 1500 °C en atmósferas de aire y argón. En la figura (b) aparecen los espectros normalizados.

Los espectros de XRD confirman que los tratamientos de sinterizado realizados en atmósferas estáticas de argón, tampoco provocan cambios de fase. En la figura 3.26 se aprecia como estos tratamientos desarrollados en presencia de argón potencian las intensidades relativas a las orientaciones (211) y (220), en detrimento de las (112) y (321), características de los sinterizados en aire.

Por tanto, las orientaciones dominantes observadas en las muestras dependen de la atmósfera empleada durante el proceso de sinterizado, de modo que podrá potenciarse una u otra orientación cristalina, con tan sólo modificar las condiciones de contorno.

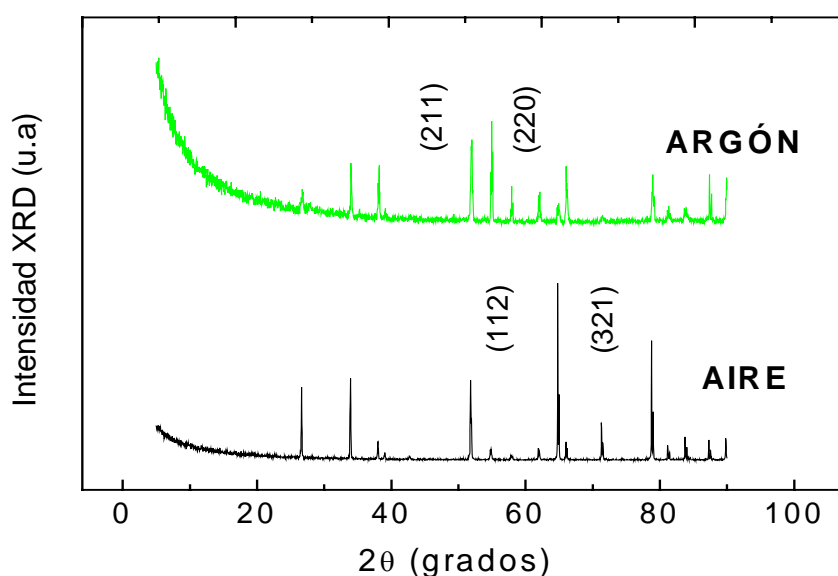


Figura 3.26. Difractogramas de Rayos X realizados sobre muestras sinterizadas durante 10 horas a 1500 °C en atmósferas de aire y argón.

Tras comprobar como la atmósfera de sinterizado influye considerablemente en la distribución de defectos y propiedades de luminiscencia del óxido de estaño, se ha realizado un estudio más exhaustivo de los efectos generados mediante posteriores tratamientos oxidantes.

Para ello se han llevado a cabo tratamientos en atmósfera de oxígeno durante 2 horas a temperaturas de 600 °C y 900 °C, sobre muestras de SnO_2 previamente sinterizado en aire durante 10 horas a 1200 °C y 1500 °C. El hecho de realizar el segundo ciclo de estos tratamientos, en atmósfera de oxígeno a dos temperaturas

diferentes, nos permite analizar la forma en la que la temperatura condiciona la reacción entre el oxígeno y las muestras de óxido de estaño.

La siguiente figura 3.27 presenta los espectros de CL adquiridos sobre muestras sinterizadas a 1200 °C tratadas posteriormente en atmósferas de oxígeno. Junto a ellos también se incluye a modo de referencia, el espectro inicial de la muestra sinterizada a 1200 °C sin tratamiento alguno adicional. Puede apreciarse como los espectros no reflejan variaciones significativas tras el primer tratamiento a 600 °C. Sin embargo, sí se induce un comportamiento claramente diferente tras el segundo recocido a 900 °C. En este caso, el proceso de oxidación provoca una considerablemente reducción en la señal de CL, fundamentalmente en la intensidad relativa de la banda naranja (1.94 eV). Ya se observó previamente como esta banda naranja era la más sensible a los tratamientos térmicos en aire.

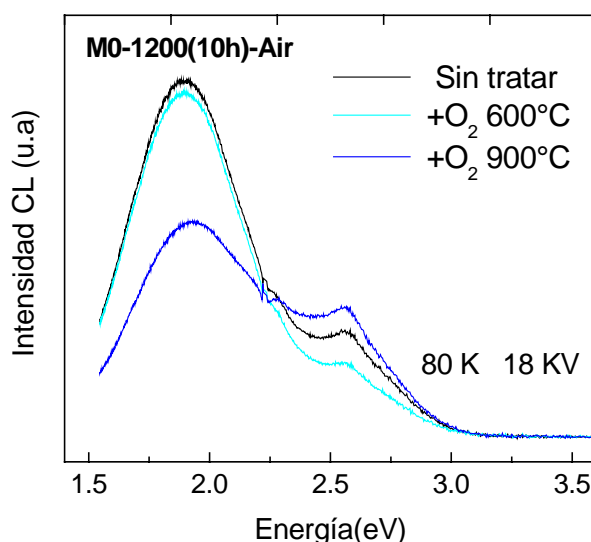


Figura 3.27. Espectros de CL adquiridos sobre muestras de SnO_2 sinterizadas en aire durante 10 horas a 1200 °C, y posteriormente tratadas en atmósferas de oxígeno durante 2 horas a temperaturas de 600 °C y 900 °C.

También se han obtenido imágenes pancromáticas de CL sobre estas muestras sinterizadas a 1200 °C, junto a las sometidas a un posterior proceso de oxidación. Las imágenes de la figura 3.19 (b), correspondientes a la muestra inicial sinterizada a 1200 °C, presentaban un contraste inicial claramente topográfico, previo al tratamiento en oxígeno, donde los granos aparecían brillantes y las fronteras y zonas intergranulares oscuras. Sin embargo, el primer tratamiento oxidante realizado a 600 °C provoca una

variación en la distribución de la luminiscencia, que en esta ocasión pasa a provenir de las fronteras de grano y regiones internas, quedando por tanto los granos sin contraste alguno asociado (figura 3.28 b).

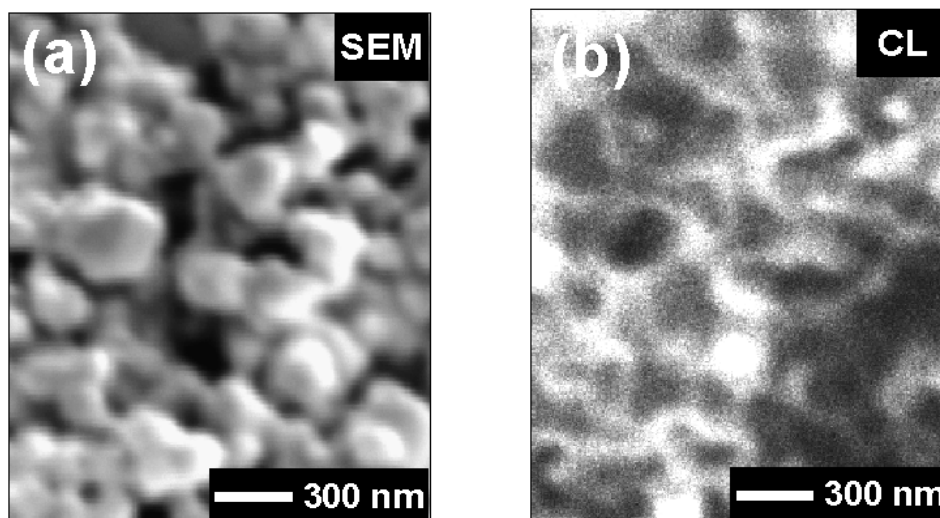


Figura 3.28. Imágenes de SEM (fig. a) y CL (fig. b) adquiridas sobre muestras sinterizadas en aire durante 10 horas a 1200 °C sometidas a un posterior tratamiento en atmósfera de oxígeno durante 2 horas a 600 °C.

A esta temperatura el oxígeno apenas provoca cambios en los espectros de CL ni en la estructura del SnO_2 , lo que indica que el tratamiento a 600 °C genera una redistribución de los defectos responsables de la emisión CL inicial, mediante procesos controlados por la temperatura.

En la figura 3.29 se muestra un espectro adquirido sobre las regiones luminiscentes aparecidas en la anterior imagen de CL (figura 3.28). En este espectro tan sólo se observa la emisión verde, no apareciendo apenas la banda naranja que domina en el espectro general.

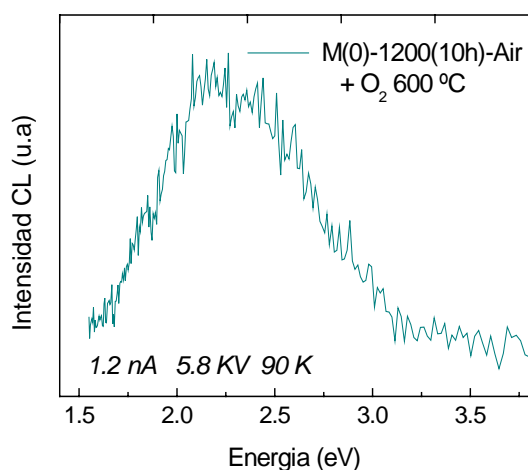


Figura 3.29. Espectro de CL adquirido a 90 K y 5.8 kV sobre las fronteras brillantes aparecidas en la imagen de CL de la figura 3.28 (b)

Los tratamientos en atmósfera de oxígeno a 900°C , provocan cambios estructurales en la morfología de las muestras, cuyas superficies aparecen en esta ocasión más defectuosas, compuestas por estructuras más complejas y de menor tamaño. Además estos tratamientos generan igualmente variaciones en la señal de CL. Como se apreciaba en la figura 3.27 la intensidad de la banda naranja (1.94 eV) se reduce considerablemente tras estos tratamientos oxidantes a mayor temperatura. Sin embargo las imágenes de CL apenas muestran contraste alguno, por lo que no se presentan en este trabajo.

En los estudios de catodoluminiscencia en función de la temperatura de sinterizado, ya se observó como los tratamientos realizados en atmósfera de aire a temperaturas de 1500°C provocaban la casi total desaparición de la banda naranja (1.94 eV) y la generación de efectos de carga que evidenciaban una drástica reducción en la conductividad. Con el fin de estudiar los posibles efectos que los tratamientos oxidantes ejercen sobre este tipo de muestras, se han realizado de nuevo tratamientos oxidantes durante 2 horas a 600°C y 900°C , pero esta vez sobre una muestra de SnO_2 inicialmente sinterizada durante 10 horas a 1500°C en atmósfera estática de aire.

Los resultados de la emisión CL se muestran en los espectros recogidos en la siguiente figura 3.30.

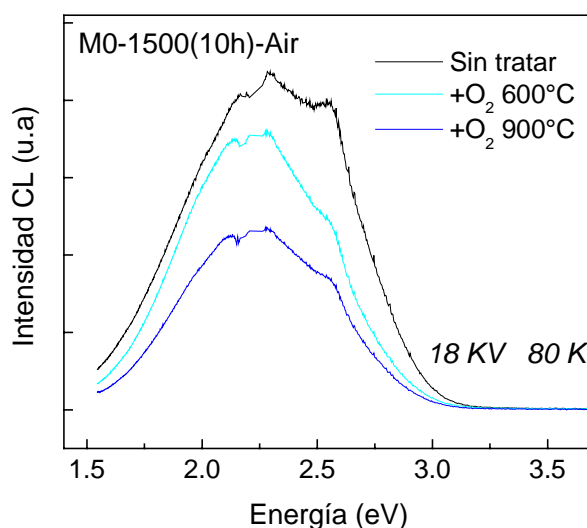


Figura 3.30. Espectros de CL adquiridos a 18 kV y 80 K sobre muestras de SnO_2 M0-1500(10h)-aire y muestras posteriormente tratadas en atmósfera de oxígeno durante 2 horas a temperaturas de 600 y 900°C .

En este caso, los tratamientos oxidantes apenas provocan variaciones respecto al espectro inicial de la muestra sinterizada a 1500°C sin tratar, consiguiendo tan sólo reducir sensiblemente la intensidad de la señal total de CL.

Se han adquirido imágenes de CL pancromáticas (figura 3.31. b) sobre estas muestras con el fin de analizar la distribución de defectos presentes en las mismas, tras los diferentes tratamientos a los que han sido sometidas. Inicialmente ya se estudió como en las muestras sinterizadas a 1500°C , la luminiscencia se asocia a las fronteras de grano. Las anteriores imágenes (figura 3.20. b) mostraban las fronteras marcadamente luminiscentes frente al resto de la superficie. Estas fronteras representan zonas donde existe una elevada concentración de defectos, lo que provoca una mayor adsorción del oxígeno en forma de especies iónicas.

Los tratamientos en atmósfera de oxígeno, reducen drásticamente la luminiscencia asociada a las fronteras, quedando por tanto las imágenes de CL con un contraste marcadamente topográfico, como así se observa en las imágenes de la figura 3.31. En esta ocasión tan sólo en algunas fronteras se distingue un débil contraste luminiscente, que desaparece casi por completo al realizar el tratamiento en oxígeno a mayor temperatura (900°C).

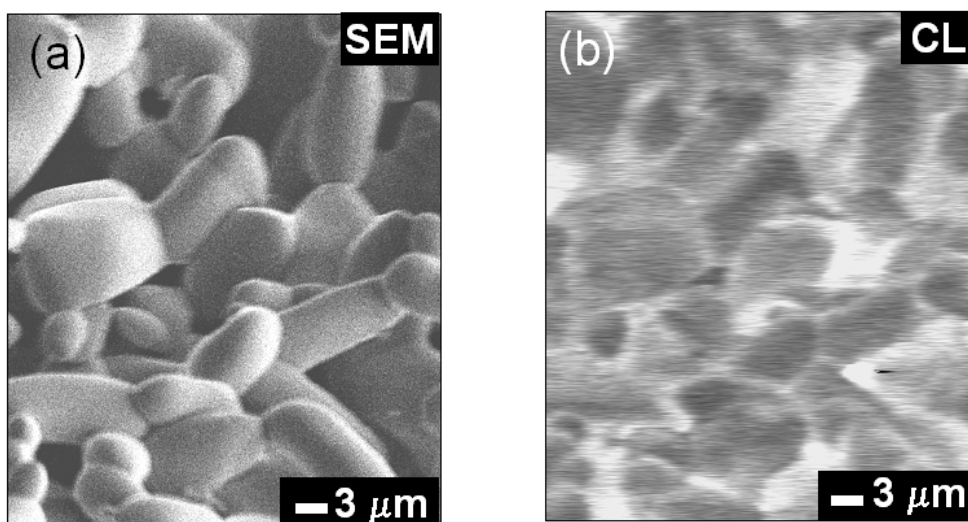


Figura 3.31. Imágenes de SEM (fig. a) y CL (fig. b) adquiridas a 12 kV, sobre muestras M0-1500(10h)-Aire sometidas a un posterior tratamiento de 2 horas, a 600°C en oxígeno.

3.2.9. Discusión de resultados

A pesar del creciente interés que en los últimos años ha despertado el óxido de estaño debido a sus múltiples aplicaciones tanto en dispositivos optoelectrónicos como células solares y fundamentalmente en sensores de gases, apenas se han desarrollado estudios que relacionen sus propiedades de luminiscencia con la estructura de defectos. En concreto, es difícil encontrar trabajos recientes que caractericen este óxido semiconductor mediante técnicas de catodoluminiscencia.

La luminiscencia del óxido de estaño abarca un amplio rango de energías dentro del espectro visible. El presente trabajo de investigación concluye la existencia de tres bandas principales de emisión, denominadas *banda naranja* (1.94 eV), *banda verde* (2.25 eV) y *banda azul* (2.58 eV). Resultados similares aparecen en los trabajos realizados por diversos autores mediante técnicas de luminiscencia. Así ya en la década de los 70, los primeros estudios de catodoluminiscencia realizados sobre este óxido⁹⁷ a temperatura ambiente, mostraban una banda ancha sin resolver entre 2.6 eV y 1.8 eV (480 - 700 nm), cuyo principal responsable parecía ser la elevada presencia de vacantes de oxígeno en el material. Paralelamente a estos trabajos, los completos estudios de fotoluminiscencia (PL) en función de la temperatura desarrollados por Fillard et al.^{98, 99} obtenían como resultado la descomposición de la emisión visible en dos contribuciones principales centradas en 2.0 eV y 2.2 eV (640, 560 nm), denominadas banda naranja y banda verde respectivamente, apareciendo en ocasiones otra emisión azul de mayor energía en torno a 2.8 eV (440 nm).

Estas contribuciones coinciden aproximadamente con las bandas de emisión obtenidas en los espectros de catodoluminiscencia recogidos en el presente trabajo de investigación. La diferencia en la posición de los máximos entre las emisiones de CL y PL puede explicarse en virtud del carácter más selectivo de la señal de PL, excitada mediante radiación monocromática.

Estudios de fotoluminiscencia más recientes realizados por Chang et al.¹⁰⁰, recogen la existencia de dos emisiones principales en torno a 2.9 eV y 2.1 eV (590 y 420 nm) que se desplazan hacia mayores energías al disminuir la temperatura. Junto a estas bandas, otros autores exponen la aparición de emisiones más energéticas centradas en 4.4 eV¹⁰¹ y 3.9 eV¹⁰², cuyo origen no consiguen explicar.

No obstante, al igual que sucede en otros materiales semiconductores, la emisión del borde de banda no aparece en los espectros de luminiscencia, al existir caminos de recombinación más probables y eficientes, que en nuestro caso darían lugar a las emisiones naranja, verde y azul. Los valores del borde de banda hallados por otros autores, han sido obtenidos generalmente mediante medidas de absorción.

Estos estudios iniciales sobre la luminiscencia característica del óxido de estaño recogidos en la bibliografía, coinciden en proponer a las vacantes de oxígeno como las principales responsables de la luminiscencia del SnO_2 , sin embargo no consiguen demostrar el origen, ni explicar de un modo riguroso las propiedades de las diferentes emisiones que componen la señal total de luminiscencia.

Con el fin de investigar las características de estas emisiones, se ha desarrollado en este capítulo un estudio de la catodoluminiscencia del SnO_2 en función de la temperatura, el potencial acelerador y la densidad de excitación. De esta investigación se deduce que la banda naranja (1.94 eV) de menor energía, se asocia a transiciones relacionadas con niveles de defectos localizados cerca de la superficie. Por otro lado, la banda azul (2.58 eV) estaría relacionada no sólo con la superficie, sino también con defectos estructurales o estequiométricos intrínsecos del material masivo. Resultados similares aparecen en las investigaciones de Fillard et al.^{98, 99}, quienes junto a la identificación de estas bandas con procesos asociados a la superficie (verde y naranja) o al material masivo (azul), analizan el desplazamiento en función de la temperatura de los máximos de estas emisiones. En este caso concluyen que las menos energéticas (verde y naranja) podrían corresponder a transiciones desde un mismo estado excitado a otros dos niveles aceptores próximos a la banda de valencia. Sin embargo, nuestros resultados no reflejan desplazamiento alguno de los picos de emisión al variar la temperatura de la muestra. Los variados comportamientos que exhiben estas emisiones en su evolución con la temperatura, junto a las diferentes energías de activación, concluyen un distinto origen para cada emisión, refutando así las hipótesis de Fillard et al. Concretamente se han estimado unas energías de activación de los procesos implicados en la luminiscencia, de 0.06 eV para la banda azul, 0.05 eV para la verde y 0.26 eV para la emisión naranja, evidenciando esta última un comportamiento más complejo en su evolución con la temperatura.

Junto a los estudios en función de la temperatura, las variaciones en la luminiscencia provocadas al modificar las condiciones de excitación, aportan relevante información en función de la profundidad de penetración del haz electrónico, así como de la densidad de energía suministrada por éste a la muestra.

En la presente investigación, se asocia la emisión naranja con centros profundos situados dentro del intervalo prohibido de energía del SnO₂, de elevada probabilidad de recombinación electrónica radiativa, pero fácilmente saturables. Por su parte, la emisión azul, más energética, estaría relacionada con niveles presentes en mayor proporción, pero donde la probabilidad de recombinación sería menor. No se han encontrado trabajos similares realizados sobre el óxido de estaño, que traten de argumentar las características principales de los niveles implicados en la luminiscencia. Sin embargo, diversas investigaciones desarrolladas sobre óxidos semejantes, como el ZnO ⁹⁵ e incluso óxidos superconductores ⁶⁸, plantean conclusiones similares.

Nuestros estudios realizados en función de las condiciones de excitación, no reflejan desplazamiento alguno de los máximos de emisión obtenidos mediante deconvolución en el rango de temperaturas y energías analizado. Esta inmutabilidad en los picos de emisión, descarta la posibilidad de asociar la luminiscencia a transiciones donador-aceptor dentro del intervalo prohibido de energía del semiconductor ⁵⁶.

La importancia de las vacantes de oxígeno en este tipo de óxidos semiconductores, ha generado múltiples estudios que analizan sus propiedades y distribución en la estructura del SnO₂. En concreto, se han desarrollado investigaciones mediante muy diversas técnicas como LEED (*Low Energy Electron Diffraction*), ISS (*Ion Scattering Spectroscopy*) o UPS (*Ultraviolet Photon-electron Spectroscopy*), demostrando la presencia de estados donadores poco profundos en el intervalo de energías prohibidas capaces de presentar diferentes estados de carga, que los autores identifican como vacantes de oxígeno ¹⁰³. Estos niveles se hallarían situados 30 meV por debajo del borde de la banda de conducción, en el caso de las vacantes de oxígeno (V_O) y a 150 meV en el caso de las vacantes ionizadas (V_O⁺) ¹⁰⁴. Además existen diferentes tipos de vacantes, como así demuestran los trabajos realizados por Oviedo et al. ¹⁰⁵ sobre la superficie (110) del óxido de estaño, que concluyen la existencia de dos tipos de vacantes de oxígeno con diferentes energías de formación, a las que denominan “in plane” y “bridging”.

Junto a estas investigaciones centradas en las vacantes de oxígeno, Themlin et al.¹⁰⁶ mediante estudios de fotoemisión llevados a cabo en un sincrotrón, señalan la existencia de otros estados sensibles a la quimiadsorción de oxígeno, situados 1.4 eV por encima del borde de la banda de valencia, relacionándolos con la presencia del catión Sn²⁺ en la superficie del óxido. Estos estados hallados sobre la superficie (110) del SnO₂, son compatibles con las transiciones responsables de la emisión naranja obtenida en nuestra investigación. Concretamente, la deficiencia de oxígeno asociada a las vacantes de este elemento provoca un cambio en el estado de oxidación del catión metálico Sn⁴⁺ presente en el material masivo, que pasa a convertirse en Sn²⁺ en la superficie, asociando por tanto este último con la presencia de vacantes de oxígeno en el semiconductor¹⁰⁷.

El estudio más completo sobre la luminiscencia del SnO₂ que desarrolla el presente trabajo, realiza un análisis del comportamiento de cada banda en función de múltiples parámetros. En concreto, se ha observado como la banda naranja (1.94 eV) es la más sensible a los procesos de sinterizado y tratamientos en presencia de diferentes atmósferas. Este comportamiento confirma su relación con defectos asociados a la superficie del óxido, al ser ésta la primera en reaccionar ante cualquier atmósfera. Como es bien sabido las vacantes de oxígeno son responsables de la elevada conductividad del óxido de estaño al actuar como donadores poco profundos con niveles situados 30 meV y 150 meV por debajo de la banda de conducción. En nuestro caso durante los tratamientos de sinterizado, el oxígeno adsorbido se difunde rellenando la deficiencia estequiométrica y provocando la aniquilación de vacantes. Esta teórica reducción en la conductividad del óxido^{108, 109}, se manifiesta empíricamente mediante los efectos de carga aparecidos durante el análisis de las muestras en el SEM. En ningún caso se han encontrado en la bibliografía trabajos donde esta emisión se atenuase e incluso llegase a desaparecer tras sinterizados a temperaturas elevadas, como así demuestran nuestras investigaciones, que relacionan por primera vez de manera directa esta emisión naranja con la presencia de vacantes de oxígeno en la muestra.

Sin embargo, la intensidad relativa de la banda naranja (1.94 eV), no comienza a reducirse hasta sobrepasar temperaturas de sinterizado de 1200 °C. Su incremento inicial, confirma el carácter complejo de esta emisión, como ya se observó en su evolución con la temperatura. Debe descartarse un aumento inicial en la concentración de vacantes, como proponen algunos autores¹⁰⁹, ya que conllevaría un incremento en la

conductividad, hecho que no sucede en nuestro caso. Una posible explicación de este efecto estaría relacionada con procesos de reconstrucción estructural provocados por la migración de átomos de estaño hacia la superficie. Sin embargo las investigaciones de Cox et al.¹⁰³ eliminan esta hipótesis, puesto se necesitaría un exceso de estaño en el material masivo, que no aparece en sus estudio realizados mediante UPS. El oxígeno atmosférico necesita cierta temperatura para reaccionar con la superficie del SnO_2 , al tener que superar una determinada barrera de activación, como proponen Chang et al.¹¹¹. De modo que hasta que el sinterizado no alcance temperaturas de 1200 °C, no comenzarían a activarse los procesos de difusión y reacciones posteriores responsables de la aniquilación de vacantes de oxígeno y la generación de los cambios estructurales aparecidos en el óxido de estaño, que dan lugar a la disminución en la intensidad de la banda naranja.

Por tanto, el incremento inicial de esta emisión podría relacionarse con la participación en esta transición de dos defectos, unos relacionados con las vacantes de oxígeno, y otros cuya concentración aumentaría inicialmente con la temperatura de sinterizado.

Esta clara correlación entre la reducción en la conductividad provocada por el descenso en la concentración de vacantes, y la disminución en la intensidad relativa de la banda naranja a temperaturas elevadas, no observada hasta ahora, se confirma mediante nuestros estudios realizados en función de las atmósferas presentes durante el proceso de sinterizado. Los resultados muestran como esta emisión disminuye en presencia de atmósferas oxidantes y aumenta mediante tratamientos en atmósferas inertes de argón, lo que coincidiría con la evolución en la concentración de vacantes de oxígeno en el material.

Existen escasos trabajos que estudien la evolución de la luminiscencia en presencia de diferentes atmósferas^{108, 112}, sin embargo ninguno de ellos analizan los efectos que éstas provocan durante el proceso de sinterizado. Así por ejemplo Ponce et al.¹¹³ observan como muestras de SnO_2 pierden oxígeno al tratarse a temperaturas elevadas en presencia de Ar, resultados que coincidirían con el aumento en la concentración de vacantes y la intensidad relativa de la banda naranja observados en nuestros espectros de CL. Un aumento similar en la intensidad luminiscente, se recoge en los trabajos de Chang et al.¹¹², sin embargo en su caso tal efecto estaría provocado por sinterizados en atmósferas reductoras de N_2H_2 (H_2 5%) responsables del incremento

en la concentración de vacantes de oxígeno y del débil desplazamiento de los picos de fotoluminiscencia hacia mayores energías, lo que no sucede en nuestro caso. El hecho de que en nuestro trabajo los tratamientos realizados en una atmósfera reductora de N₂, no den lugar a un aumento más acusado en la emisión naranja, y por tanto en la concentración de vacantes, se debe a la posible presencia de impurezas o compuestos de oxígeno en el gas empleado, que consiguen reaccionar con las vacantes y disminuir su concentración. Sin embargo, dado el carácter complejo de esta emisión, puede que en esta transición radiativa se incluya junto a las vacantes de oxígeno, algún otro tipo de defecto cuya concentración disminuya al reaccionar con atmósferas de N₂ a temperaturas tan elevadas.

Por lo general, las imágenes pancromáticas de luminiscencia con resolución espacial (figura 3.20, 3.24) señalan un mayor contraste asociado a las fronteras de grano, que aparecen luminiscentes debido a la presencia de defectos asociados a la emisión verde (2.25 eV). Hasta ahora no se tiene constancia de la existencia de otros trabajos en los que se analice la luminiscencia característica del SnO₂ mediante imágenes de catodoluminiscencia con resolución espacial, de modo que estos resultados ofrecen inédita información complementaria adicional con la que comprender los mecanismos de recombinación radiativa asociados a la superficie. En este estudio, las vacantes de oxígeno se han relacionado con la emisión naranja, por lo que al no aparecer esta emisión asociada a las fronteras, no serán estos defectos los responsables de este contraste en la señal de CL. Diversos autores^{110, 113, 114}, proponen las especies iónicas de oxígeno quimiadsorbidas de modo preferente en las fronteras de grano, como las principales responsables del intenso contraste luminiscente asociado a estas regiones de frontera con una mayor acumulación de defectos. Los modelos de óxidos varistores^{115, 116}, entre los que se halla el SnO₂, consideran las fronteras de grano como regiones ricas en oxígeno, confirmando así nuestros resultados. A medida que aumenta la concentración de oxígeno presente en la atmósfera de sinterizado, se saturan los centros de quimiadsorción dispuestos en la superficie, de modo que la señal asociada a las fronteras será más débil en las muestras tratadas en atmósferas oxidantes, que en las tratadas en argón. De este modo, el contraste luminiscente en las fronteras aumenta mediante el sinterizado en atmósferas inertes, ya que se favorece la adsorción del oxígeno mediante la generación durante el tratamiento de sinterizado de lugares que

facilitan el proceso de adsorción, o debido al mantenimiento de los ya existentes, que desaparecerían parcialmente si los sinterizados se realizasen en aire.

El oxígeno se difunde en el SnO_2 aniquilando vacantes de oxígeno, mediante un proceso activado térmicamente, por lo que parece claro que un mayor contenido de oxígeno en la atmósfera empleada durante el sinterizado, acelera el proceso de disminución en la concentración de vacantes, y por tanto de reducción en la intensidad de la banda naranja asociada. En concreto, los tratamientos dobles realizados sobre estas muestras previamente sinterizadas en aire, muestran de nuevo una reducción en la intensidad de la banda naranja, al emplear temperaturas de reacción de 900 °C. A temperaturas inferiores, los incipientes cambios en las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales del SnO_2 no son tan evidentes. En las imágenes pancromáticas de CL se observa como en primer lugar ocurre una redistribución de la señal de luminiscencia hacia las fronteras, tras los tratamientos a 600 °C, para posteriormente desaparecer este contraste luminiscente tras los tratamientos a 900 °C. En nuestro caso, los tratamientos oxidantes a los que se han sometido las muestras, provocan la difusión del oxígeno en el material, que al reaccionar haría desaparecer los centros donde el oxígeno, responsable de esta emisión, se adsorbe con mayor facilidad. De modo que los mecanismos reactivos de difusión, responsables de la evolución luminiscente, necesitan activarse térmicamente a temperaturas superiores a 600 °C.

Diversos autores han estudiado la cinética en la reacción entre el oxígeno y el SnO_2 . Así Kamp et al.¹¹⁴ resuelven que a temperaturas inferiores a 800 °C tan sólo ocurren reacciones en superficie (adsorción), mientras que a temperaturas superiores comienzan a activarse procesos de difusión. Estos procesos estarían relacionados con un cambio inicial a 450 °C¹¹⁷, en el estado de oxidación del oxígeno adsorbido, que pasa de O_2^- a O^- , siendo este último mucho más reactivo. A su vez, Themin et al.¹⁰⁶ observan que un aumento en la temperatura de reacción hasta los 630 °C, inicia el proceso de difusión del oxígeno del material masivo. Nuestros resultados, empleando temperaturas de 600 °C y 900 °C, confirman estas observaciones, de modo que el oxígeno difundido sería el responsable de la aniquilación de vacantes y el descenso apreciable en la intensidad de la banda naranja que reflejan los espectros de CL.

Los procesos asociados a la superficie del óxido, dependen en gran medida de la orientación cristalina que controla la estructura y propiedades de la superficie. La

mayoría de las investigaciones^{103, 105, 118, 119} se centran fundamentalmente en el estudio de la superficie (110), por ser ésta la más estable termodinámicamente y de crecimiento más controlado. El análisis del resto de orientaciones cristalinas conlleva una mayor dificultad debido a su inestabilidad y complejo proceso de crecimiento.

En nuestro caso, el elevado tamaño de los cristales crecidos mediante este método, permite el estudio simultáneo de diferentes orientaciones. Los resultados de catodoluminiscencia muestran como la banda naranja apenas contribuye a la señal total, debido a la escasa presencia de vacantes de oxígeno tras los procesos de sinterizado a 1500 °C, mientras que la banda verde, apenas estudiada hasta ahora, queda en este trabajo asociada fundamentalmente a la presencia de estos cristales micrométricos. En concreto, la emisión azul (2.58 eV) se asocia a las caras laterales que conforman el cristal, mientras que la verde (2.25 eV) estaría relacionada con algún tipo de defecto característico de los planos que conforman las caras piramidales dispuestas en los extremos. Las caras laterales que conforman las estructuras analizadas, asociadas a los planos (110) o (100) poseen una apariencia más plana que las piramidales de las bases como la (111)^{86, 87}. Los diferentes planos cristalográficos asociados a las caras del cristal, presentan una estructura, polaridad y distribución de defectos características, que no sólo particularizan sus singulares propiedades de luminiscencia, sino también su comportamiento eléctrico o la sensibilidad ante diferentes atmósferas.

En concreto, según nuestros resultados, el hecho de sinterizar en presencia de una atmósfera inerte como el argón en lugar de una atmósfera oxidante, hace prevalecer unas orientaciones respecto a otras. De este modo se demuestra que la atmósfera condiciona la orientación cristalina. La atmósfera es uno de los factores, junto a la temperatura o presión, capaces de provocar variaciones en los hábitos cristalinos. La interacción entre un gas y un sensor depende en gran medida de los planos cristalográficos que conformen la superficie reactiva, por lo que controlando la atmósfera presente durante el crecimiento podría mejorarse la selectividad y eficacia de los sensores de gases basados en el SnO₂. Igualmente deberá tenerse en cuenta la atmósfera gaseosa en la utilización del óxido de estaño como sustrato, e incluso en el estudio de procesos de crecimiento cristalino.

La desigual evolución de las bandas naranja y azul durante el proceso de molido confirma que están relacionadas con mecanismos diferentes. Sin embargo, ambas bandas pueden asociarse a defectos generados durante la deformación plástica. La

disminución de la luminiscencia al emplear tiempos largos de molido, ya se ha observado en otros óxidos semiconductores como el ZnO¹²⁰, asociándose a la competencia entre la creación y desaparición de defectos durante el proceso de molido, lo que explicaría el variable comportamiento de ambas bandas. Las imágenes de HRTEM muestran un aumento en la amorfización y concentración de defectos en el polvo molido durante 100 horas. Sin embargo este molido no provoca una apreciable reducción en el tamaño de los cristales presentes en el polvo de SnO₂, puesto que ya aparecen nanocristales en el polvo inicial.

La presencia de material nanocristalino no afecta a los difractogramas de XRD ni a los espectros de luminiscencia, debido a que no debe encontrarse en proporción suficiente o poseer el tamaño necesario. En el caso del SnO₂, el radio de Bohr es de 2.7 nm⁸¹, por lo que posiblemente los nanocristales no presenten el tamaño mínimo para evidenciar dicho efecto. Sin embargo existen estudios donde el confinamiento cuántico provocado por la reducción en el tamaño de grano, genera un desplazamiento hacia mayores energías de los picos de emisión^{100, 121}. En concreto Chang et al.¹⁰⁰ observan un desplazamiento hacia mayores energías de una emisión centrada en 2.95 eV, que sin embargo no aparece en nuestros espectros. Otros trabajos realizados igualmente sobre semiconductores como Si⁹³ o Ge⁹⁴ observan efectos de confinamiento en material nanocristalino generado mediante molido mecánico.

3.3. CARACTERIZACIÓN ELECTRÓNICA MEDIANTE REBIC

Se ha utilizado la técnica REBIC implementada en un microscopio electrónico de barrido, con la intención de analizar la actividad eléctrica de los defectos presentes en las muestras de SnO₂ y relacionar su comportamiento y distribución con la estructura y propiedades eléctricas del semiconductor. Esta técnica no destructiva permite estudiar la recombinación de los portadores de carga en los diferentes defectos eléctricamente activos del material, así como estimar diversos parámetros característicos de la recombinación electrónica, como la altura de barreras de potencial o la longitud de difusión de portadores.

Como se expuso en el capítulo 2, al incidir el haz de electrones del SEM sobre la región de la muestra situada entre dos contactos óhmicos, uno conectado a tierra y el otro a un amplificador, se genera una señal eléctrica de corriente que posteriormente se convierte a voltaje. El contraste aparecido en las imágenes REBIC, se debe a la variación de esta señal de corriente, provocada por la distribución de defectos eléctricamente activos situados en la región entre los contactos.

La siguiente figura recoge un esquema de los perfiles básicos que pueden aparecer en las imágenes REBIC.

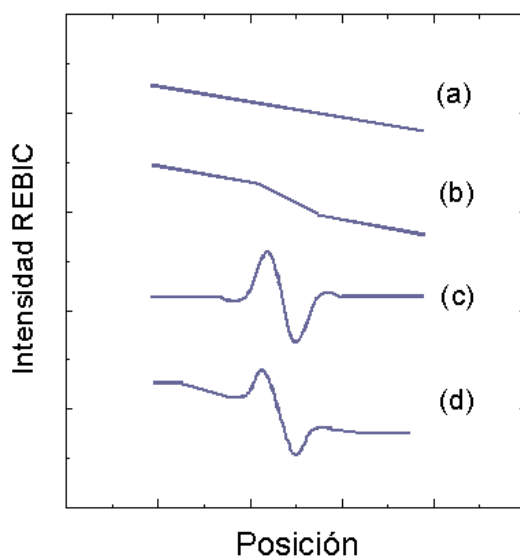


Figura 3.32. Posibles perfiles de la señal REBIC. Óhmico (a), en escalón (b), asociado a defectos cargados (c) y superposición de los anteriores (d).

- Si la región estudiada no presenta defectos eléctricamente activos, el perfil básico de la señal REBIC corresponde a una caída lineal óhmica entre los dos contactos, debido a la resistividad uniforme de la muestra (figura 3.32 a)
- En el caso de existir en la muestra zonas con diferente resistividad, el perfil REBIC presentaría un aspecto escalonado en forma de terrazas (figura 3.32 b).
- Si el defecto se encuentra cargado eléctricamente, la señal REBIC dibuja un perfil tipo blanco-negro, también denominado PAT (*Peak And Trough*) provocado por la separación de portadores en las inmediaciones del defecto (figura 3.32 c)
- La superposición de los efectos anteriores daría lugar al contraste que aparece en la figura 3.32 (d).

La técnica SEM-REBIC ha sido empleada en el estudio de diversos materiales semiconductores de alta resistividad ¹²²⁻¹²⁴, sin embargo no se ha encontrado ningún trabajo de este tipo realizado sobre óxido de estaño.

En nuestro caso se ha analizado la actividad eléctrica de las fronteras de grano aparecidas en las muestras de SnO₂ tras los diferentes procesos de sinterizado, estudiando la evolución de sus propiedades en función de la temperatura de sinterizado o los tratamientos oxidantes. El estudio de las propiedades de recombinación de defectos extensos como fronteras de grano o dislocaciones, presenta un creciente interés e importancia tecnológica, puestos que estos defectos controlan los mecanismos de conducción y propiedades eléctricas del material. Un análisis más riguroso de estos procesos optimizará la utilización del material en dispositivos optoelectrónicos o sensores de gases, donde las variaciones de resistividad determinan su sensibilidad.

Con objeto de estudiar la distribución de defectos y los mecanismos de recombinación asociados a las fronteras de grano, se han analizado muestras de SnO₂ sinterizadas a 1200 °C y 1500 °C, previamente caracterizadas estructuralmente y mediante técnicas de catodoluminiscencia en apartados anteriores. Se han elegido tan sólo estas dos temperaturas de sinterizado, por ser las responsables de los cambios más representativos en las propiedades del semiconductor. Una vez analizadas, estas muestras fueron sometidas a un posterior tratamiento en atmósfera de oxígeno durante 2 horas a 600 °C y 900 °C, con el fin de estudiar la evolución en la distribución de los defectos eléctricamente activos presentes en el material. Se ha optado por trabajar con atmósferas de oxígeno al ser las vacantes de este elemento las que controlan de manera efectiva la conductividad en el óxido de estaño.

Por lo tanto las muestras analizadas en este apartado, consisten en pastillas de SnO₂, sinterizadas a partir de polvo sin moler, durante 10 horas en atmósfera estática de aire, a temperaturas de 1200 °C y 1500 °C. Algunas de éstas fueron posteriormente sometidas a tratamientos en atmósfera de oxígeno durante 2 horas a 600 °C y 900 °C.

En la realización de las medidas REBIC, se ha empleado el dispositivo experimental descrito en el capítulo 2, trabajando con voltajes entre 8 y 20 kV e intensidades de corriente del haz electrónico de 0.5 nA a 10 nA. Durante el proceso de medida se ha variado la temperatura de las muestras entre 80 K y 300 K.

3.3.1. Muestras sinterizadas a 1200 °C

La elevada porosidad de la superficie de estas muestras y el reducido tamaño de los granos que la conforman, entre 250 y 300 nm, dificultan en este caso la detección de la señal REBIC. Además la caracterización de estas pequeñas estructuras mediante la técnica REBIC, se halla limitada, puesto que el volumen de generación provocado por los electrones incidentes del SEM con energías de decenas de keV, posee dimensiones del orden de una micra.

Aun así, en la imagen de la figura 3.33 (b) se aprecia como esta señal REBIC se asocia a los granos, que aparecen brillantes, mientras que las fronteras y regiones intergranulares aparecen oscuras.

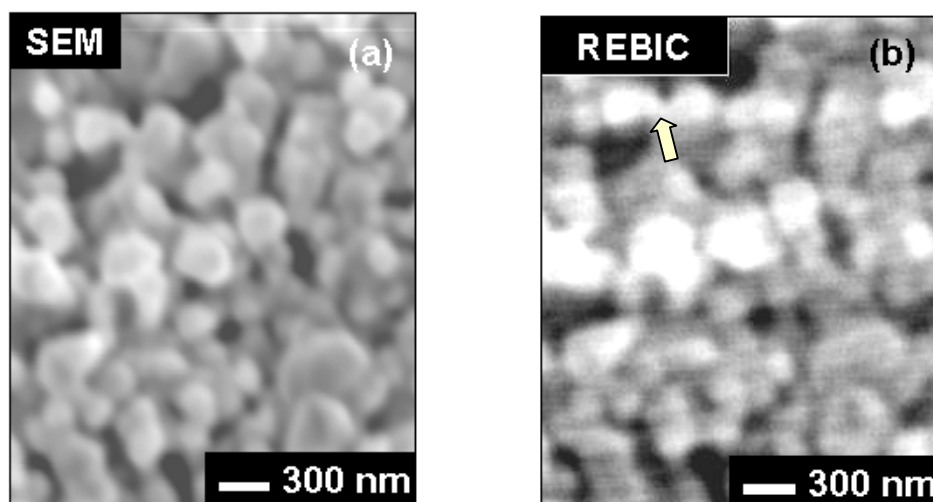


Figura 3.33. Imágenes de SEM (fig. a) y su correspondiente de REBIC (fig. b) adquiridas a temperatura ambiente, 1 nA y 8 kV sobre una muestra M0-1200(10h)-Aire.

Sin embargo, cabe destacar que no todos los granos presentan el mismo contraste REBIC, sino que éstos aparecen más o menos brillantes en función de las diferentes resistividades asociadas.

El estudio de las imágenes REBIC revela como en ocasiones estos granos se unen formando estructuras unitarias, como las marcadas con una flecha en la figura 3.33 (b), en las que todos sus elementos presentan un mismo contraste y por consiguiente una resistividad similar.

En el análisis de los resultados debe tenerse en cuenta que la longitud de difusión de portadores, e incluso la región de depleción generada en la superficie de los granos, pueden poseer dimensiones similares a las de los propios granos debido a su reducido tamaño. En este caso deberán implicarse mecanismos de conducción diferentes.

- Tratamientos en atmósfera de oxígeno

Al someter estas muestras a un posterior tratamiento oxidante a 600 °C durante 2 horas, el contraste REBIC inicial se debilita, volviéndose más topográfico (figura 3.34). En esta ocasión no se observan variaciones significativas de contraste en la imagen REBIC, que aparece más uniforme.

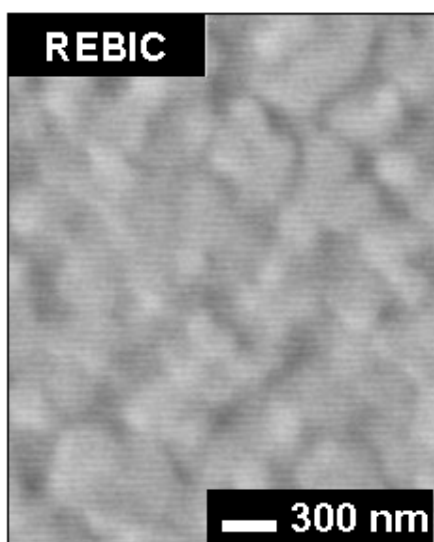


Figura 3.34. Imagen REBIC adquirida a temperatura ambiente 1 nA y 8 KV, sobre la muestra sinterizada durante 10 h en aire a 1200°C, sometida a un posterior tratamiento en oxígeno a 600 °C durante 2 horas.

Un aumento en la temperatura del tratamiento en oxígeno hasta los 900 °C, provoca la pérdida del contraste REBIC en toda la superficie de la muestra, por lo que en esta ocasión no se ha incluido ninguna imagen.

3.3.2. Muestras sinterizadas a 1500 °C

Las muestras así tratadas, se componen de granos que alcanzan tamaños de decenas de micras, lo que posibilita un mejor estudio de la actividad eléctrica y distribución de defectos mediante la técnica REBIC. De nuevo, por lo general las

fronteras de grano aparecen oscuras (figura 3.35 b), al contrario que las imágenes de CL correspondientes a estas mismas muestras, donde las fronteras aparecían claramente luminiscentes (figura 3.20 b). Sin embargo, no todas las fronteras presentan un contraste REBIC oscuro, en ocasiones aparecen algunas débilmente contrastadas e incluso sin contraste alguno asociado, como las marcadas con una flecha en la figura 3.35 (b), lo que da una idea de la variabilidad de comportamientos asociados.

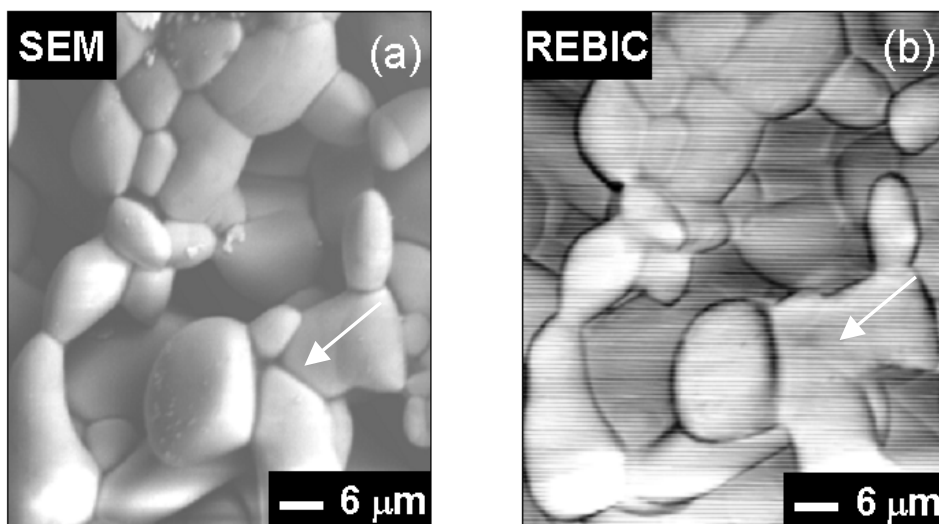


Figura 3.35. Imagen de SEM (a) de la superficie de una muestra M0-1500(10h)-Aire, junto a su correspondiente imagen de REBIC (b) adquirida a 140 K, 1.2 nA y 8 kV.

- Tratamientos en atmósfera de oxígeno

Observando las imágenes de REBIC de la figura 3.36 (b), obtenidas sobre muestras tratadas en atmósfera de oxígeno a 600 °C, se aprecia como junto a las fronteras oscuras, también aparecen algunas, como las marcadas en la imagen con una flecha, que presentan el característico contraste REBIC conocido como blanco-negro o PAT (*Peak And Trough*) relacionado con la presencia de defectos cargados. Este contraste no se observa en las anteriores imágenes adquiridas sobre muestras no sometidas a ningún tratamiento oxidante adicional.

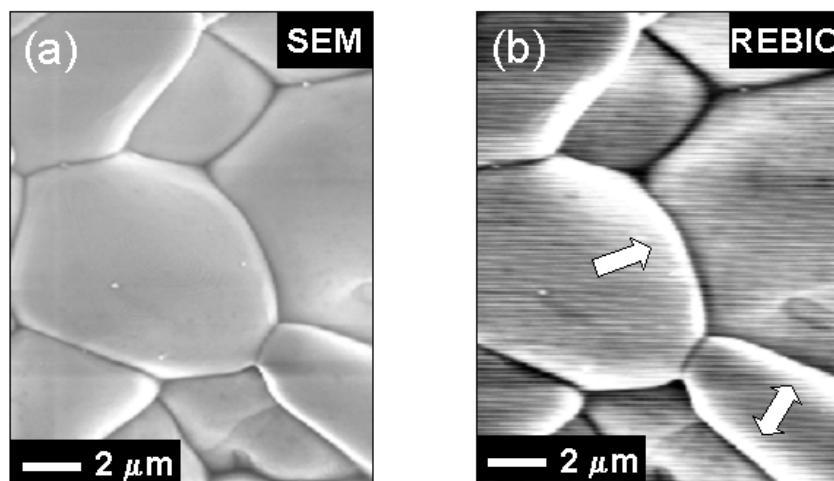


Figura 3.36. Imagen de SEM (fig. a) adquirida sobre la superficie de una muestra M0-1500(10h)-Aire + O_2 900 °C (2h) junto a su correspondiente imagen de REBIC (fig. b) adquirida a 120 K, 2 nA y 9 kV.

Sin embargo los tratamientos realizados en atmósfera de oxígeno a una temperatura de 900 °C durante 2 horas, reducen considerablemente el contraste REBIC asociado a la superficie del óxido (figura 3.37). Además desaparece el contraste PAT presente en algunas fronteras de las muestras tratadas a 600°C.

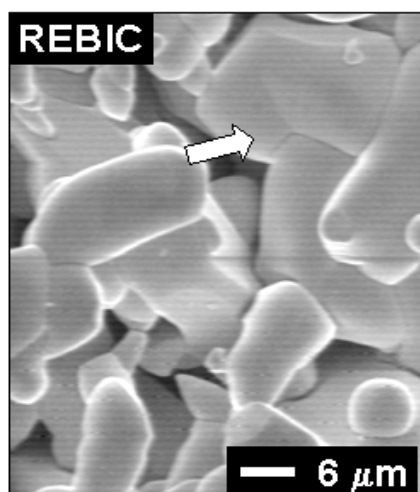


Figura 3.37. Imagen REBIC adquirida a 1.65 nA y 8 kV, sobre una muestra M0-1500(10h)-Aire + O_2 900 °C (2h) donde las fronteras como las marcadas con una flecha, no presentan contraste alguno.

Los responsables de este contraste PAT tan característico, son defectos activos cargados eléctricamente, asociados en nuestro caso a las fronteras de grano. El signo de esta carga puede deducirse a partir del estudio del perfil recogido a lo largo de una de estas fronteras, como el mostrado en la figura 3.38.

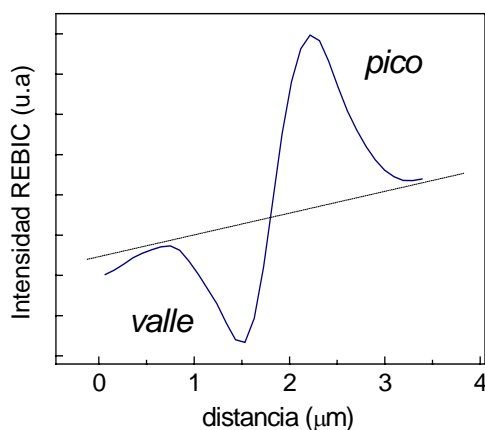


Figura 3.38. Perfil REBIC recogido a lo largo de una frontera de grano, mostrando el característico contraste PAT.

La pendiente sobre la que se encuentra el perfil PAT, se debe a la propia resistividad de la muestra. En la imagen se aprecia que el pico aparece en la parte brillante de la pendiente y el valle en la parte oscura. Suponiendo el óxido de estaño posee una conductividad tipo n, este perfil estaría relacionado con defectos cargados negativamente⁵⁷.

El efecto provocado al incrementar la densidad de excitación, es similar al de polarizar la barrera de potencial asociada al defecto, de forma que variando las condiciones de excitación puede conseguirse que el contraste blanco-negro, se transforme en sólo blanco o sólo negro. En este estudio, se ha conseguido reducir el contraste PAT compensando el estado de carga del defecto mediante la inyección del haz electrónico, aumentando su corriente desde los pA a los nA.

La evolución en el proceso de compensación del estado de carga del defecto eléctricamente cargado responsable del perfil PAT, se representa en la gráfica de la figura 3.39 (a). En ella se aprecia como el aumento en la intensidad de corriente, desde 750 pA hasta 5 nA, provoca una reducción gradual del perfil PAT, que acaba por perder su asimetría y mantener tan sólo su parte brillante.

Junto a la gráfica, en la figura 3.39 también se muestran dos imágenes de REBIC recogidas sobre la misma frontera, pero bajo diferentes condiciones de excitación. En ellas se aprecia con claridad como el contraste PAT inicial, desaparece y se transforma en un contraste simplemente brillante, al trabajar con corrientes de 5 nA.

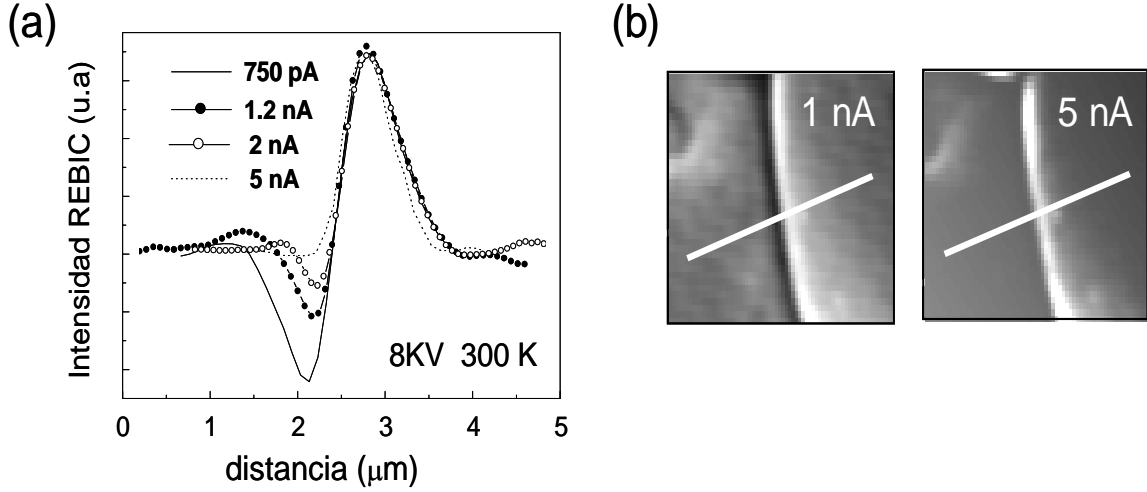


Figura 3.39. Evolución del perfil de la señal REBIC en función de la intensidad de corriente (fig. a), junto a dos imágenes REBIC donde se aprecia la compensación del característico contraste PAT al incrementar la intensidad de corriente desde 1 a 5 nA.

Analizando más detalladamente las condiciones de excitación que generan la pérdida del contraste PAT¹²⁵, puede estimarse la altura de la barrera de potencial que provoca este tipo de perfil en la señal REBIC. Basándose en la modelización de las fronteras de grano como dos barreras Schottky enfrentadas y analizando la situación en la que la barrera queda totalmente compensada, puede utilizarse la siguiente expresión:

$$\frac{I_{IZQ}}{I_{DCHA}} = \exp \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{k.T}$$

Los valores de I_{IZQ} e I_{DCHA} representan la intensidad de la señal eléctrica a ambos lados de la barrera, mientras que $\Phi_B = (\Phi_1 - \Phi_2)$ expresaría la altura de la barrera a una temperatura de 300 K. En nuestro caso se ha obtenido un valor medio para la altura de la barrera de $\Phi_B = (0.13 \pm 0.03)$ eV.

El hecho de que la señal REBIC decaiga exponencialmente a medida que nos alejamos del defecto que actúa como barrera de potencial, permite estimar la longitud de difusión de los portadores minoritarios en los granos adyacentes a la frontera¹²⁶. Suponiendo una recombinación superficial despreciable, el valor de la intensidad de corriente REBIC puede expresarse como $I \propto \exp(-x/L_D)$, donde x representa la distancia al defecto considerado y L_D la longitud de difusión de los portadores de carga^{125, 127}.

A partir del ajuste exponencial de los datos recogidos a una temperatura de 300 K, se obtienen como resultados longitudes de difusión de 0.2 μm y 2 μm , dependiendo del lado de la frontera considerado.

El estudio de la evolución de la señal REBIC con la densidad de excitación y la temperatura, refleja como el contraste aumenta progresivamente a medida que desciende la temperatura de la muestra o se incrementa la excitación al intensificar la corriente del haz electrónico. Este comportamiento queda patente en las gráficas de la figura 3.40, en las que se ha cuantificado el contraste REBIC generado en la barrera de potencial como $c = (I_{\text{barrera}} - I_{\text{bulk}})/I_{\text{bulk}}$, donde I_{bulk} representa la intensidad de la señal en una región alejada del defecto, y por I_{barrera} se define la máxima intensidad de la señal REBIC adquirida en la frontera de grano. El estudio se ha realizado con corrientes entre 0.5 y 10 nA y a temperaturas entre 80 y 300 K.

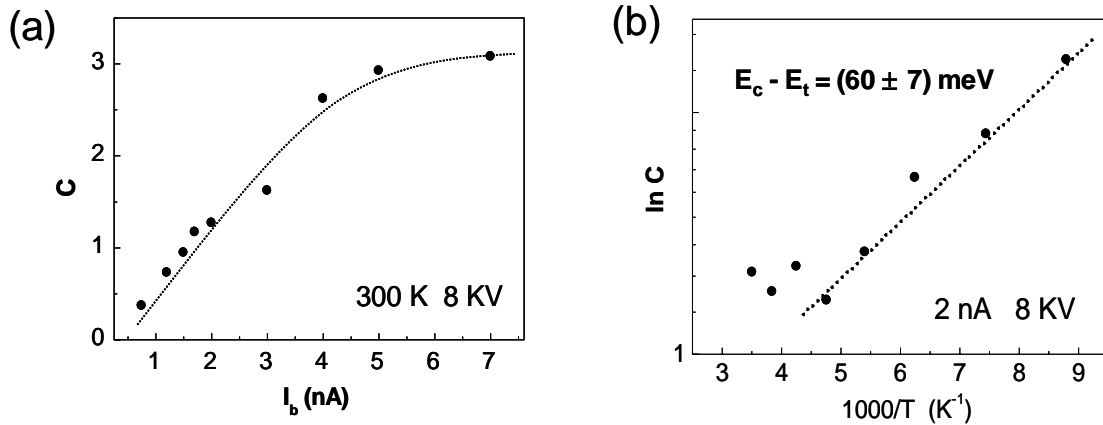


Figura 3.40. Evolución del contraste REBIC en función de la intensidad de corriente (a), y de la temperatura (b). La figura (b) también incluye un ajuste logarítmico.

En la región próxima al defecto, el contraste de la señal es inversamente proporcional al tiempo de vida ($c \propto 1/\tau$), de modo que los datos recogidos en el estudio de la variación del contraste REBIC con la temperatura, pueden ajustarse al tiempo de vida de los portadores minoritarios $\tau(T)$ según la teoría de recombinación de Shockley-Read-Hall¹²⁸. Mediante un ajuste logarítmico del contraste en función de la temperatura, atendiendo a la expresión $\ln c \propto c \cdot (E_f/KT)$ se obtiene un nivel $E_c - E_t = (60 \pm 7) \text{ meV}$, por debajo de la banda de conducción.

3.3.3. Discusión de resultados

A pesar del extendido uso de la técnica REBIC en el estudio de las propiedades eléctricas de numerosos materiales, entre los que se encuentran diversos óxidos semiconductores como el ZnO¹²²⁻¹²⁴, no se han hallado en la bibliografía trabajos que apliquen esta técnica de caracterización al análisis del óxido de estaño. En la actualidad, el creciente interés tecnológico generado por las aplicaciones del SnO₂ en dispositivos de sensores de gases, ha multiplicado el número de trabajos aparecidos que completan la investigación de la estructura de defectos cargados presentes en estos óxidos, y su influencia en los mecanismos de conducción eléctrica. Sin embargo, estas investigaciones se han llevado a cabo mediante otras técnicas, como análisis de capacitancia, curvas de intensidad-voltaje o espectroscopia de impedancias^{115, 129}. La técnica REBIC expuesta en este apartado, completa el estudio cualitativo de las propiedades eléctricas mediante la adquisición de imágenes y la estimación de diversos parámetros característicos de la recombinación electrónica.

En apartados anteriores se ha observado como al elevar la temperatura de sinterizado, aumenta el grado de cristalización, junto al tamaño de los granos que componen la muestra. Sin embargo, no debe olvidarse que durante este proceso evolutivo se modifican igualmente la disposición y tipo de defectos presentes en la superficie, que determinan sus propiedades eléctricas. Blaustein et al.¹³⁰ señalaron la importancia que ostentan los pretratamientos realizados sobre las muestras, en el posterior comportamiento eléctrico mostrado por el SnO₂ sinterizado. La explicación generalizada de los mecanismos que controlan la conductividad en óxidos semiconductores policristalinos como el SnO₂, está relacionada con la generación de niveles discretos de energía, responsables de la aparición de un potencial en superficie.

El óxido de estaño, como material masivo, posee una conductividad tipo n debido a la elevada concentración de vacantes de oxígeno que actúan como donadores poco profundos^{104, 131}. Sin embargo, la acumulación de defectos en sus fronteras de grano, provoca que éstos tiendan a atrapar electrones creando así barreras Schottky, cuyas características determinarán las propiedades de transporte de los portadores libres. Las variaciones en la conductividad estarían provocadas por cambios en la concentración de donadores, modificaciones en la altura de las barreras Schottky

asociadas a las fronteras de grano, o a la combinación de ambos factores ¹¹³. Las imágenes de REBIC obtenidas en este trabajo denotan la relevancia que las fronteras de grano poseen sobre las propiedades de conductividad de las muestras sinterizadas a 1200 °C y 1500 °C.

El estudio de las muestras sinterizadas a 1200 °C entraña una mayor dificultad debido a la elevada porosidad y reducido tamaño de los granos que componen su superficie. Aun así, en las imágenes REBIC de contraste marcadamente topográfico, se aprecia que no todos los granos presentan un comportamiento análogo. Las variaciones de contraste observadas, evidencian una mayor o menor resistividad asociada a la distribución heterogénea en la concentración de cualesquiera sean los defectos responsables de las modificaciones en la conductividad y el potencial en superficie de las muestras. Éstos podrían resultar defectos estequiométricos, impurezas ionizadas, defectos extensos o incluso variaciones en la disposición cristalográfica. En ocasiones aparecen agrupaciones de granos con el mismo contraste uniforme, provocado por una resistividad asociada común, atribuible a su unión mediante cuellos generados durante el proceso de sinterizado. Múltiples estudios señalan la importancia de estos cuellos ¹³² junto a las fronteras de grano ¹¹⁰ en las propiedades eléctricas de estos óxidos.

Con el fin de identificar estos defectos y caracterizar su comportamiento, se ha ampliado el estudio de la señal REBIC a las muestras sinterizadas a 1200 °C sometidas a un segundo recocido oxidante a 600 °C y 900 °C. Estos tratamientos en atmósfera de oxígeno reducen gradualmente el contraste aparecido en las imágenes de REBIC, debido a que la reacción entre el oxígeno y la superficie del SnO_2 a estas temperaturas provoca una disminución en la concentración de los defectos responsables de la señal REBIC. Las imágenes de CL adquiridas sobre estas mismas muestras (fig. 3.28 b) mostraban como este segundo tratamiento en oxígeno generaba una inicial redistribución de los defectos luminiscentes hacia las fronteras (600 °C) y una posterior desaparición a temperaturas elevadas (900 °C). En nuestro caso la pérdida gradual del contraste REBIC, puede explicarse mediante procesos de adsorción y difusión, controlados por la temperatura. Al elevar hasta 900 °C la temperatura de reacción entre el oxígeno y la superficie de la muestra, los defectos responsables del contraste REBIC aparecido en las imágenes, se difunden a la vez que modifican sus propiedades, con lo que se reduce la señal eléctrica asociada y por tanto desaparece el contraste REBIC. Del mismo modo

disminuía la señal de CL asociada, debido al aumento de los procesos de difusión, junto a la disminución de los centros responsables de la señal de luminiscencia.

Las muestras sinterizadas a 1500 °C presentan una distribución de estructuras en superficie con dimensiones micrométricas, lo que facilita su análisis mediante la técnica REBIC. En las imágenes correspondientes a estas muestras, se aprecia que las fronteras aparecen oscuras, al contrario que en las imágenes de CL (fig. 3.20 b) donde aparecían luminiscentes. Los electrones que participan en los procesos de recombinación radiativa responsables de la señal CL mediante niveles asociados a los defectos presentes en las fronteras, no contribuirán de manera significativa a la generación de la señal eléctrica. La mayoría de trabajos realizados por otros autores sobre el SnO_2 y óxidos semiconductores similares, coinciden en resaltar la importancia de las fronteras de grano en los mecanismos de conducción eléctrica, señalando al oxígeno adsorbido en las mismas como el principal responsable de las propiedades eléctricas ¹³³. El desorden estequiométrico y la barreras de potencial asociadas a las fronteras de grano, inducen una mayor densidad de estados superficiales y un aumento en el número de electrones atrapados, lo que repercute en la disminución de la conductividad.

Nuestros resultados demuestran que tras los segundos tratamientos oxidantes a 600 °C, algunas fronteras exhiben un característico contraste PAT debido a que el defecto responsable estaría cargado eléctricamente. Este contraste PAT aparece cuando el campo eléctrico local posee sentidos opuestos a ambos lados de la barrera creada en las fronteras de grano, lo que provoca el movimiento de los portadores de carga en direcciones contrarias, según el frente de la barrera considerado. Estas barreras de potencial pueden modelarse mediante dos barreras Schottky enfrentadas ¹²⁵.

En nuestro caso este contraste se pierde al elevar la temperatura de reacción con el oxígeno hasta los 900 °C, al igual que ocurría con las muestras analizadas anteriormente, en las que el tratamiento inicial se desarrollaba a 1200 °C.

El origen de este contraste, igualmente observado en otros materiales, se esquematiza en la figura 3.41(a).

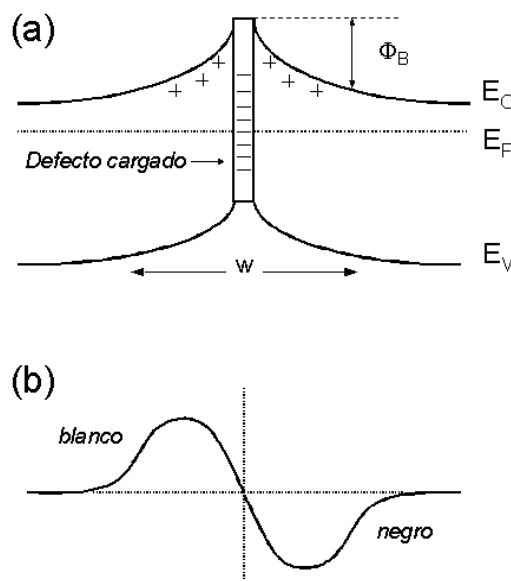


Figura 3.41. Esquema de los niveles de energía generados en un semiconductor tipo n , debido a la presencia de un defecto cargado negativamente y una barrera de potencial asociada (a), junto al característico contraste REBIC tipo PAT resultante (b).

Las bandas de energía se doblan en las proximidades de un defecto cargado, en nuestro caso negativamente, cuya barrera de potencial asociada posee una altura Φ_B . La carga del defecto se compensa mediante la creación de una zona de vaciamiento de anchura w . Esta situación provoca la aparición de campos eléctricos de signo opuesto, responsables de la formación de la señal tipo PAT (figura 3.41 b), donde el contraste blanco corresponde al máximo de la curva del perfil REBIC y el negro al mínimo.

Del estudio del perfil PAT observado en nuestras muestras, se deduce que los defectos responsables deberán estar cargados negativamente⁵⁷, lo que coincidiría con la presencia de especies iónicas de oxígeno (O^- , O_2^{2-} ..) considerada en la mayoría de investigaciones. Sin embargo, otros defectos tales como $\text{V}_{\text{Sn}}^{4-}$ o impurezas ionizadas podrían ser igualmente responsables de la generación de este contraste. Los completos trabajos de Bueno et al.^{115, 129} consiguen demostrar mediante técnicas de espectroscopia de impedancias, la presencia en las fronteras de grano de carga negativa asociada a las especies iónicas de oxígeno (O^- , O_2^-). Según sus investigaciones, la carga negativa en superficie provocada por la adsorción de O^- y O_2^- eleva la altura de las barreras Schottky, principalmente en las fronteras de grano, donde el oxígeno se adsorbe de manera más eficiente. Los estados aceptores así generados atrapan un mayor número de

electrones, aumentando la resistividad de manera considerable, por lo que de este modo los efectos de oxidación ocurridos en las fronteras influyen manifiestamente en las propiedades de conductividad. Esta variación en la resistividad, es el fundamento de la aplicación del SnO₂ en sensores de gases, puesto que la carga extra variable aparecida en la superficie dependerá de la atmósfera con la que reaccione.

Por el contrario, el O²⁻ no suele ser adsorbido, al ser esta especie iónica más inestable, de modo que sólo se estabiliza en la red cristalina por el campo eléctrico creado por los cationes vecinos. Kamp et al.¹¹⁴ han estudiado la variación del coeficiente de difusión del oxígeno en el SnO₂ con la temperatura. Así hasta los 800 °C, dominan los procesos de adsorción responsables del aumento en la altura de las barreras de potencial intergranulares, mientras que a temperaturas superiores aparecen procesos de difusión controlados por la temperatura mediante los que se produce la aniquilación de vacantes de oxígeno¹¹³. Este hecho explicaría que el contraste PAT asociado al oxígeno adsorbido en las fronteras desaparezca al elevar la temperatura de reacción a 900 °C, puesto que el O₂⁻ se transforma en O⁻ mucho más reactivo, a la vez que comienzan a activarse térmicamente procesos de difusión, más lentos que la adsorción en superficie. La adsorción provoca el aumento en la altura de las barreras de potencial, mientras que durante la difusión se aniquilan vacantes de oxígeno, variando la concentración de donadores y por tanto la resistividad asociada. Los procesos de difusión de oxígeno son más rápidos en las zonas intergranulares que en los propios granos¹³⁴, de modo que será el contraste asociado a estas regiones el que antes desaparezca.

El oxígeno adsorbido en las fronteras crearía una barrera cuya altura estimamos en (0.13 ± 0.03) eV. Este valor es considerablemente menor que el obtenido por otros autores. Así los trabajos de Bueno et al.¹¹⁰ obtienen un valor promedio superior a 0.7 eV. Sin embargo, en su caso las muestras están dopadas con MnO lo que modifica de manera significativa las propiedades de las fronteras y por tanto la altura de las barreras. Al igual que sucede con el SnO₂, el oxígeno adsorbido determina la altura de las barreras en otros óxidos semiconductores similares, como el ZnO¹¹⁶.

También se ha observado una asimetría en la longitud de difusión de portadores minoritarios a ambos lados de la barrera (0.2 µm - 2 µm). El perfil de la señal recogido a lo largo de la frontera depende de la disposición de los contactos, así como de la

orientación relativa del haz de electrones del SEM respecto al defecto responsable de la barrera de potencial, por lo que esta asimetría en el perfil REBIC podría deberse a que el haz electrónico no incida perpendicularmente a la barrera. Por otro lado, los granos adyacentes a la frontera pueden presentar diferentes velocidades de recombinación, lo que igualmente generaría un comportamiento asimétrico similar.

Para estudiar mejor este comportamiento REBIC, se ha analizado su evolución con la densidad de excitación y la temperatura. Como muestra la figura 3.40 (a), el contraste REBIC aumenta al incrementar la densidad de excitación mediante la corriente del haz electrónico. De este modo se pueden lograr nivelar las bandas de energía de un modo similar al generado polarizando la muestra, esquematizado en la figura 3.42, lo que explicaría la pérdida del contraste PAT asociado a las fronteras. Por el contrario, un aumento en la temperatura de la muestra provoca una reducción del contraste REBIC asociado a las fronteras de grano.

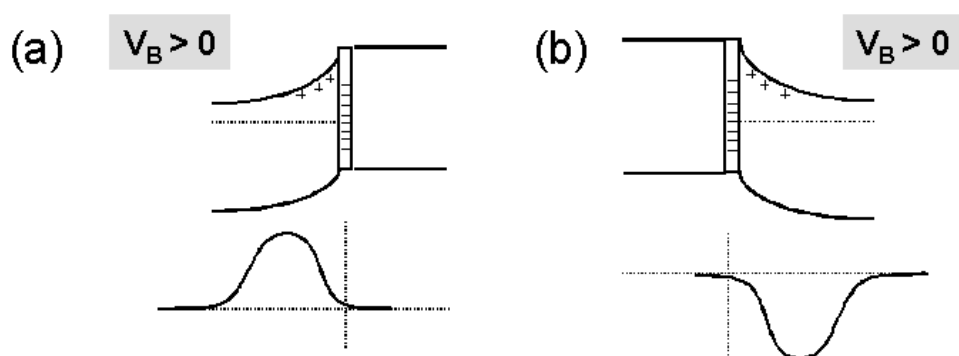


Figura 3.42 . Esquema de niveles de energía y el contraste REBIC provocados en las cercanías de un defectos cargado, al aplicar un voltaje positivo $V > 0$ a la izquierda (fig. a) o derecha (fig. b) del defecto.

En nuestro caso puede explicarse la evolución del contraste REBIC en función de la temperatura y la densidad de excitación, mediante la presencia en las fronteras de grano de defectos cargados negativamente, relacionados con especies iónicas de oxígeno, responsables de la generación de niveles poco profundos dentro del intervalo de energías prohibidas. Un comportamiento similar de la señal REBIC, ha sido observado en otros materiales como el silicio tipo n ¹³⁵ donde se interpreta mediante la existencia de niveles aceptores poco profundos.

Del análisis de la evolución del contraste REBIC con la temperatura se deduce una energía de activación del defecto responsable, de 60 meV. En sus trabajos, Bueno et al.¹²⁹ encuentran dos energías de activación relacionadas con diferentes especies iónicas de oxígeno en las fronteras de grano. En concreto, estas energías corresponderían aproximadamente a 0.7 eV para el O⁻ y 1 eV en el caso del O₂⁻. Kim et al.¹³⁶ recogen en sus investigaciones valores similares de 0.6 y 1 eV respectivamente, de nuevo bastante alejados de los obtenidos en el presente trabajo. Sin embargo, en su caso las muestras han sido dopadas, lo que condiciona las propiedades eléctricas de las fronteras. Por su parte, otros autores han estimado valores de la altura de las barreras de 0.46 eV¹³⁷ y 0.06 eV¹¹¹, mucho más próximos a los presentados en nuestro trabajo.

En resumen, el tratamiento en atmósferas de oxígeno a 600° C, provoca la aparición del contraste REBIC tipo PAT en las fronteras de grano. El estudio de este contraste concluye la presencia en las fronteras de defectos cargados negativamente, asociados con la adsorción de especies iónicas de oxígeno (O⁻, O₂⁻...), responsables de la aparición de un nivel poco profundo de 60 meV en la región de energías prohibidas del SnO₂.

3.4. ESTUDIO DE RESISTIVIDAD MEDIANTE LA TÉCNICA DE VAN DER PAUW

El comportamiento semiconductor del SnO₂ se atribuye a la presencia en la red de vacantes de oxígeno que actúan como donadores poco profundos, determinando sus propiedades eléctricas de conducción^{103, 138}. De este modo, la conductividad tipo n del semiconductor se verá afectada por el ambiente gaseoso en el que se encuentre, ya que el oxígeno molecular atmosférico es quimiadsorbido en forma de especies iónicas (O⁻, O₂⁻...) lo que genera la aparición en la superficie de una carga adicional variable en función de la atmósfera con la que reaccione.

En este trabajo se han realizado medidas de resistividad sobre diferentes muestras en función de la temperatura de sinterizado, mediante la técnica de Van der

Pauw, de acuerdo al dispositivo expuesto en el capítulo 2. Todas las medidas se han realizado a temperatura ambiente, y en atmósfera de aire. Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Temp. de sinterizado (°C)	Resistividad (Ω.cm)
1000	$(0.9 \pm 0.2) 10^3$
1100	$(3.5 \pm 0.7) 10^3$
1200	$(2.3 \pm 0.4) 10^4$
1300	$(9.0 \pm 1.5) 10^5$

Tabla 3.2. Variación de la resistividad en función de la temperatura de sinterizado

A partir de los valores expuestos en la tabla 3.2, se aprecia como según se eleva la temperatura a la que ha sido sinterizada la muestra, aumenta su resistividad en un orden de magnitud por cada paso. Las muestras sinterizadas a temperaturas superiores a 1300 °C, presentan una resistividad superior a $10^8 \Omega.cm$, de modo que no ha podido determinarse un valor aproximado de su resistividad de un modo fiable, debido a las limitaciones del dispositivo de medida.

Del mismo modo, se han estudiado las muestras sinterizadas a 1000 °C y 1200 °C sometidas a un tratamiento posterior en atmósfera de oxígeno a 900 °C durante 2 horas, con el fin de analizar cómo afectan estos tratamientos oxidantes a las propiedades de conducción del SnO₂, cuyas principales responsables son las vacantes de oxígeno. Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla 3.3.

	R (Ω.cm) Sin tratar	R (Ω.cm) Tratada
1000 °C	$(0.9 \pm 0.2) 10^3 \Omega.cm$	$(3.08 \pm 0.55) 10^4 \Omega.cm$
1200 °C	$(2.3 \pm 0.4) 10^4 \Omega.cm$	$(1.21 \pm 0.25) 10^5 \Omega.cm$

Tabla 3.3. Variación de la resistividad de muestras sinterizadas a 1000 °C y 1200 °C tras someterse a tratamientos posteriores oxidantes a 900 °C.

De nuevo se aprecia como los segundos tratamientos oxidantes realizados a 900 °C sobre las muestras de SnO_2 provocan un aumento en la resistividad de casi un orden de magnitud.

En la siguiente figura 3.43, se representa de un modo gráfico, la evolución de la resistividad de las muestras de SnO_2 en función de la temperatura de sinterizado, junto al aumento significativo provocado por los posteriores sinterizados en una atmósfera de oxígeno.

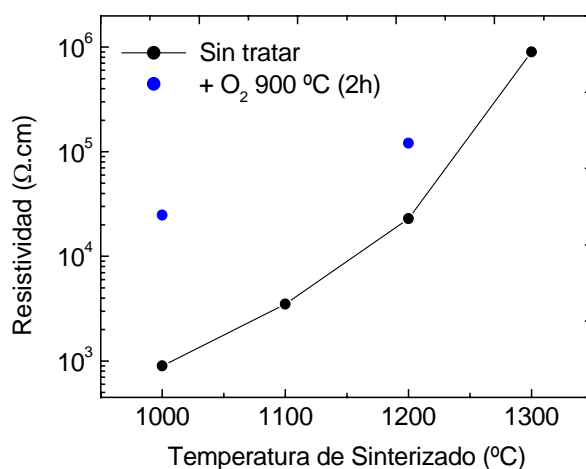


Figura 3.43. Evolución de la resistividad con la temperatura de sinterizado y los tratamientos oxidantes.

3.4.1. Discusión de resultados

Las medidas de resistividad confirman los resultados obtenidos en apartados anteriores. Así, ya las medidas de SEM realizadas sobre muestras sinterizadas a temperaturas de 1300 °C y superiores, evidenciaban la aparición de efectos de carga, relacionados con un aumento en la resistividad de estas muestras, a medida que se incrementa la temperatura de sinterizado. Los trabajos de Ponce et al.¹³⁹ demuestran que la respuesta eléctrica de las muestras de SnO_2 depende del tamaño de grano. Como se aprecia en la gráfica 3.2, el aumento en el tamaño de grano con la temperatura de sinterizado reproduce una evolución similar a la evolución de la resistividad (fig. 3.43).

De modo que a medida que crecen los granos que conforman la superficie de las muestras analizadas, aumentan las barreras de potencial asociadas a las fronteras, cada vez más separadas, incrementándose por tanto la resistividad.

Por su parte, tanto en la discusión de resultados obtenidos mediante técnicas de CL, como de REBIC, se proponían procesos de difusión de oxígeno, responsables de la aniquilación de vacantes y la modificación en las propiedades ópticas y eléctricas del óxido de estaño. Los resultados aquí expuestos confirman la relación entre estos procesos de disminución en la concentración de vacantes y el consecuente aumento en la resistividad de las muestras tratadas en oxígeno. Por tanto, el proceso de sinterizado, al igual que posteriores tratamientos en atmósferas ricas en oxígeno, provocan un aumento en la resistividad de las muestras. Durante estos tratamientos también se induce la generación de defectos capaces de disminuir la movilidad de los portadores responsables de la conductividad en el material. Estos procesos estarían activados térmicamente, y favorecidos por una mayor presencia de oxígeno en la atmósfera empleada en los tratamientos.

Diversos estudios confirman esta disminución en la conductividad a medida que se incrementa el contenido y presión de oxígeno de la atmósfera reactiva. Así Paria et al.¹⁴⁰ obtienen valores de resistividad similares a los aquí mostrados, sobre muestras de SnO₂ sinterizado. Sin embargo, por lo general, la mayoría de los trabajos¹⁴¹ investigan la resistividad sobre monocristales de SnO₂, obteniendo en estos casos valores de resistividad mucho menores, en torno a las décimas de $\Omega\cdot\text{cm}$. Por lo general, el SnO₂ se caracteriza por poseer una elevada transparencia en el rango de luz visible, del orden del 97 %, junto a una elevada conductividad, lo que le capacita en múltiples dispositivos optoelectrónicos como células solares o contactos transparentes. En concreto, los valores de resistividad del SnO₂ oscilan entre 10^{-4} y $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$, menores que los de la mayoría de los semiconductores ($10^{-3} - 10^9 \Omega\cdot\text{cm}$)⁵.

Los tratamientos de sinterizado a temperaturas elevadas o en presencia de atmósferas altamente oxidantes, provocan una disminución en la concentración y movilidad de los portadores que determinan las propiedades de conducción del SnO₂, por lo que aumenta la resistividad de estas muestras.

3.5. ESTUDIO MEDIANTE TÉCNICAS DE MICROSCOPIA DE CAMPO PRÓXIMO

Una vez analizadas en apartados anteriores las propiedades ópticas y electrónicas del óxido de estaño en forma de material masivo, en esta sección se estudian las propiedades de su superficie. Para ello se han empleado diversas técnicas de microscopía de campo próximo que permiten alcanzar resolución nanométrica. Como ya se expuso en el capítulo anterior, la microscopía y la espectroscopia túnel (STM-STs) permiten desarrollar un estudio estructural de elevada resolución, a la vez que logran caracterizar las propiedades electrónicas locales en superficie, que por lo general difieren de las del material masivo. Por su parte, la microscopía de fuerzas atómicas (AFM) completa el estudio morfológico de las muestras, fundamentalmente de aquellas donde la técnica de microscopía túnel se ve limitada.

En la utilización de los óxidos semiconductores como sensores de gases, es de máxima importancia identificar y comprender los mecanismos que controlan el modo en que su superficie reacciona con las atmósferas a detectar. Otras aplicaciones de elevado interés tecnológico, relacionadas con procesos de catálisis o crecimiento cristalino, requieren igualmente un mayor conocimiento a escala nanométrica de las propiedades asociadas a la superficie del óxido de estaño.

El estudio mediante STM precisa de muestras lo suficientemente conductoras como para mantener una corriente túnel estable entre su superficie y la punta túnel. En apartados anteriores se argumentó como la resistividad del SnO_2 aumenta con la temperatura de sinterizado, debido a la reducción en la concentración de vacantes de oxígeno. Este hecho limita la aplicabilidad de la técnica STM-STs, restringiendo su utilización a las muestras menos resistivas, sinterizadas a temperaturas iguales o inferiores a 1200 °C. Si bien la conductividad de estas muestras es suficiente para realizar un estudio mediante STM, en ocasiones su análisis presenta dificultades debido a la inestabilidad y ruido de la señal túnel, lo que condiciona la resolución de esta técnica.

El modo CITS, explicado en el capítulo 2, se ha empleado en este caso para analizar la distribución espacial de estados electrónicos en la superficie de las muestras, en función de los diferentes tratamientos a los que éstas se hayan sometido

La elevada resistividad del resto de las muestras, no constituye un problema en su estudio mediante AFM. La mayor versatilidad de esta técnica de microscopía de campo próximo, permite ampliar el estudio de la morfología superficial, a las muestras sinterizadas a temperaturas superiores a 1200 °C.

Además se han realizado medidas mediante SSRM (*Scanning Spreading Resistance Microscopy*)⁷⁴, que permiten analizar la resistividad en la superficie de las muestras. Esta técnica de microscopía, basada en el AFM en modo contacto, requiere de una punta conductora. En este caso la corriente detectada al polarizar la punta será proporcional a la resistividad en superficie, pudiendo estudiar de este modo la distribución de portadores de carga y la composición química.

En este apartado se han analizado las superficies de muestras de óxido de estaño sinterizadas durante 10 horas, en aire, a temperaturas entre 1000 °C y 1500°C, limitándose la técnica STM-STs a aquéllas obtenidas mediante tratamientos entre los 1000 °C y 1200 °C. También se han estudiado muestras posteriormente tratadas durante 2 horas en una atmósfera de oxígeno a 900 °C, con el fin de investigar la forma en la que este tratamiento oxidante modifica las propiedades superficiales del SnO₂, comparando estos resultados con los obtenidos en los anteriores apartados.

Todas las muestras se han sometido a una limpieza con ultrasonidos en un baño de acetona, previa a su introducción en la cámara de alto vacío del SEM. Aun así, al trabajar en condiciones de alto vacío (10⁻⁶ Torr.) es inevitable la adsorción sobre la superficie de diversas moléculas como hidrocarburos, oxígeno o vapor de agua, debido a la elevada porosidad y reactividad de las muestras, hecho que se tendrá en cuenta en la posterior discusión de resultados.

Las imágenes y gráficas obtenidas mediante el microscopio túnel mostradas en este estudio, han sido adquiridas en el modo de corriente constante, utilizando puntas de Pt-Ir, en condiciones de alto vacío y a temperatura ambiente. En todos los casos el voltaje túnel se aplica a la muestra, según el montaje indicado en el capítulo 2.

En la obtención de las imágenes de AFM se han empleado cantilevers de SiN de constante de fuerza 42 N/m y frecuencia de resonancia 320 kHz, descritos en el capítulo anterior, trabajando en modo de no contacto (*tapping*). En el caso de las medidas SSRM, se han empleado puntas de Si con un recubrimiento de Pt-Ir, cuya frecuencia de resonancia es de 75 kHz aproximadamente, y su constante de fuerza de 3.5 N/m.

3.5.1. Muestras sinterizadas a 1000 °C

La figura 3.44 muestra imágenes de STM adquiridas manteniendo una corriente túnel constante (I_t) de 1.5 nA y aplicando voltajes a la muestra (V_t), de -2.5 V. Trabajando con voltajes negativos, se consigue una mayor estabilidad en la señal túnel y por tanto en la adquisición de imágenes. Esta disposición implicaría una corriente de electrones desde los estados llenos de la banda de valencia del semiconductor hacia la punta metálica.

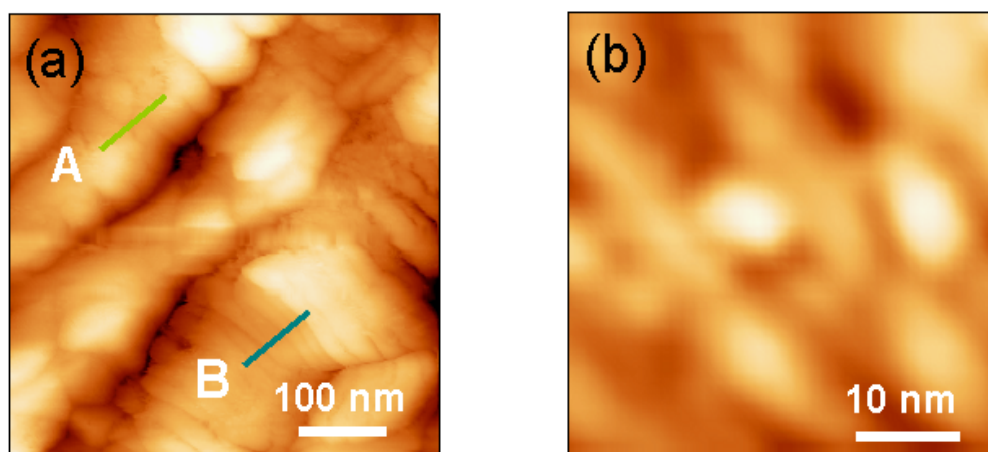


Figura 3.44. Imágenes de STM de la superficie de muestras M0-1000(10h)-Aire, adquiridas a $I_t = 1.5$ nA y $V_t = -2.5$ V sobre regiones de 500×500 nm² (fig. a) y 50×50 nm² (fig. b) donde se observan estructuras granulares (A) y escalonadas (B).

En las imágenes de STM de la figura 3.44 se aprecian estructuras superficiales submicrométricas, sobre las que se advierten irregularidades topográficas a modo de granos de menor tamaño, presentes en toda la superficie. La imagen de la figura 3.44 (b) permite un análisis más preciso de la superficie, reflejando en este caso la presencia de estructuras aún menores, que pueden incluso alcanzar los 10 nm.

La superficie analizada se compone de dos tipos de estructuras, unas granulares y otras escalonadas, marcadas en la imagen de STM de la figura 3.44 (a) como A y B respectivamente. Los granos que conforman las regiones granulares (A) de la superficie analizada poseen una dimensiones medias aproximadas de 20 nm. Este tamaño coincide con la anchura promedio de los escalones (B), cuyas dimensiones longitudinales

alcanzan los 250 nm. Según los perfiles mostrados en la figura 3.45, tanto los granos como los escalones poseen alturas promedio similares, de 3 nm aproximadamente.

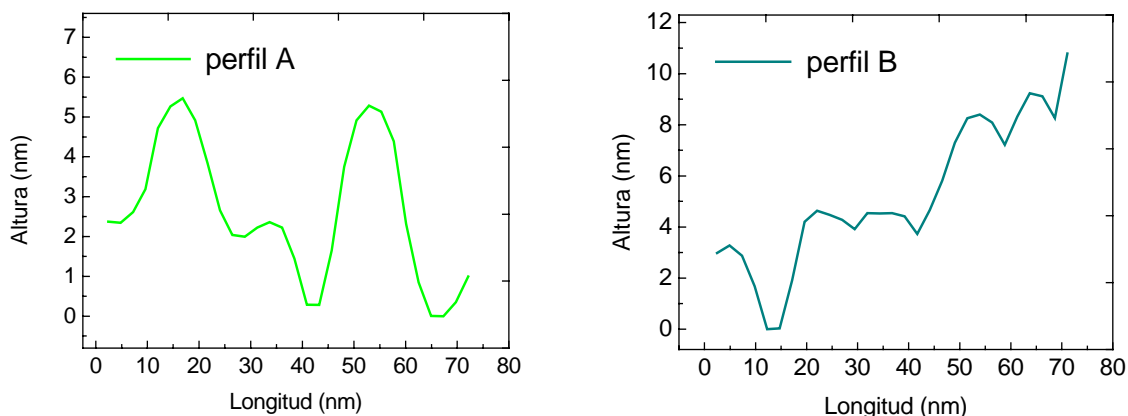


Figura 3.45. Perfiles topográficos registrados sobre las líneas marcadas como A y B en la imagen de STM de la figura 3.44 (a).

Por otro lado, en la imagen de AFM mostrada en la figura 3.46 se aprecia con mayor claridad esta estructura granular heterogénea presente en la superficie del óxido de estaño, donde los granos de entre 15 y 70 nm se agrupan por decenas, conformando estructuras irregulares de mayor tamaño.

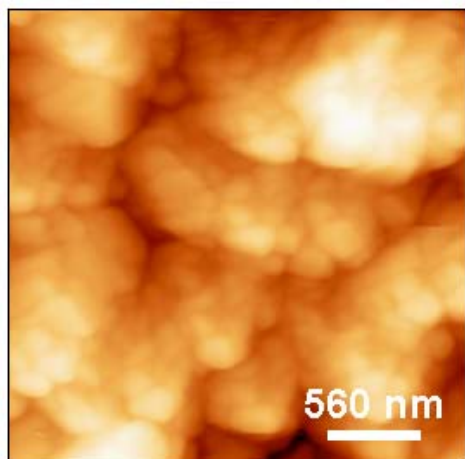


Figura 3.46. Imagen de AFM de una región de $2.8 \times 2.8 \mu\text{m}^2$ de la superficie de una muestra M0-1000(10h)-Aire.

Con objeto de estudiar la distribución espacial de la densidad de estados electrónicos en superficie y la estructura de bandas de energía del semiconductor, se ha empleado el modo CITS como extensión de la técnica STS. En la figura 3.47 se observa una imagen de topografía (fig. 3.47 a) junto a dos de CITS adquiridas en la misma zona, aplicando a la muestra voltajes tanto positivos (+ 2.6 V) como negativos (- 2.8 V).

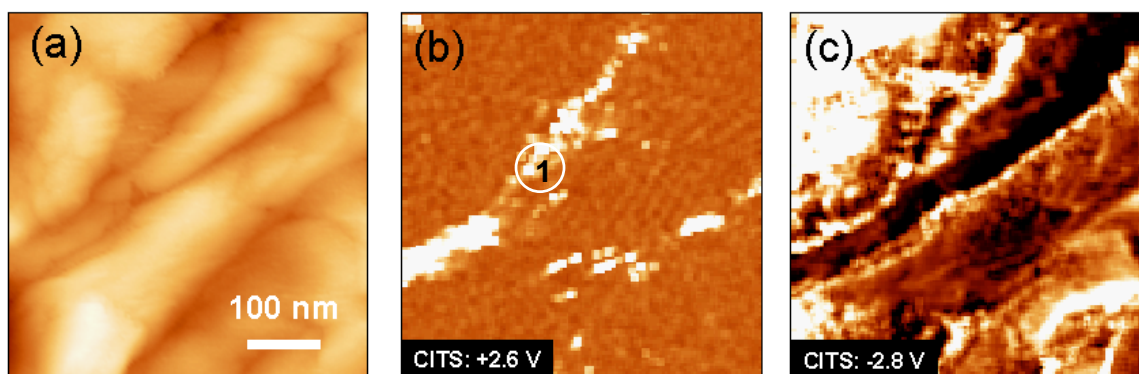


Figura 3.47. Imagen de STM (fig. a) de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ y CITS adquiridas a voltajes de $+2.6 \text{ V}$ (fig. b) y -2.8 V (fig. c) sobre la superficie de una muestra M0-1000(10h)-Aire.

Las imágenes de CITS adquiridas mediante voltajes positivos (figura 3.47 b), apenas presentan contraste alguno asociado, tan sólo en las fronteras y regiones adyacentes se observa ocasionalmente un contraste brillante. Sin embargo al polarizar la muestra negativamente (figura 3.47 c), aparecen evidentes variaciones de contraste, fundamentalmente en regiones cercanas a las fronteras de grano.

Estas imágenes de CITS reflejan una distribución heterogénea de estados electrónicos en superficie, donde las estructuras micrométricas presentan comportamientos muy diferentes, generando contrastes brillantes u oscuros asociados a cambios de resistividad. En ocasiones, en el interior de estas estructuras aparecen variaciones de contraste locales con tamaños variables entre las decenas y los cientos de nanómetros, lo que indicaría que los pequeños granos que componen la superficie no siempre se asocian provocando un generalizado comportamiento colectivo.

En concreto el contraste variable aparecido a lo largo de las fronteras se debe a la acumulación de gran cantidad de defectos de diferentes características, (estructurales, estequiométricos...) que influyen considerablemente en las propiedades electrónicas del semiconductor.

Con objeto de interpretar estos resultados de un modo más preciso, se ha particularizado el estudio a una de estas fronteras de grano, con el fin de apreciar de forma más evidente la diversidad de comportamientos electrónicos mencionada. En la imagen de la figura 3.48 (a), aparece una frontera delimitando dos regiones bien diferenciadas. La mayor resolución alcanzada en esta ocasión permite apreciar un

comportamiento variable a lo largo de la frontera, donde se alternan el contraste brillante y el oscuro en función de los diferentes defectos presentes en cada región.

Las imágenes de CITS adquiridas al aplicar voltajes positivos (figura 3.48 b), no reflejan variaciones de contraste. Sin embargo, al polarizar la muestra negativamente, aparece de nuevo un contraste variable en la superficie del semiconductor, debido a la elevada densidad y diversidad de defectos, junto a los estados superficiales asociados. En la imagen de la figura 3.48 (c), pueden apreciarse regiones de contraste oscuro (A), brillante (B) y variable (C), caracterizadas por sus diferentes propiedades electrónicas en superficie.

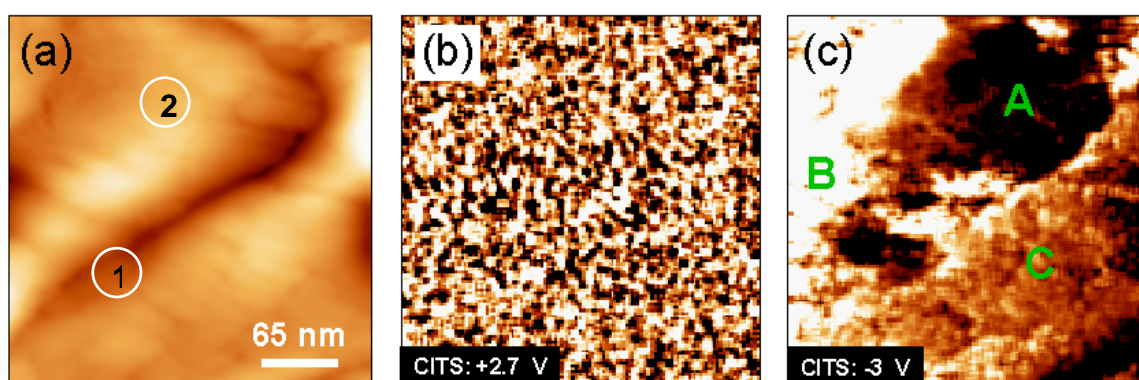


Figura 3.48. Imagen de STM (fig a) de $330 \times 330 \text{ nm}^2$ y CITS adquiridas a voltajes de $+2.7 \text{ V}$ (fig. b) y -3 V (fig. c) sobre la superficie de una muestra M0-1000(10h)-Aire.

Con el fin de completar el estudio de las propiedades eléctricas de estas muestras, se han adquirido curvas de intensidad-voltaje en diversos puntos de la superficie. También se han analizado las curvas de conductancia diferencial normalizada ($(dI/dV)/(I/V)$) frente al voltaje túnel, obtenidas a partir de las imágenes de CITS de la figura 3.48. Como ya se expuso en el capítulo anterior, esta corriente es proporcional a la densidad de estados en la superficie de la muestra. Las curvas de conductancia diferencial normalizada (CDN) mostradas en este estudio, representan el promedio de numerosas medidas y sus resultados han sido corroborados mediante las curvas $I(V)$ obtenidas en modo estático.

Al observar en las imágenes de CITS el marcado contraste presente en las fronteras, se han registrado curvas $I(V)$ en zonas próximas y alejadas de las mismas, señaladas en la imagen topográfica de la figura 3.48 (a) como 1 y 2 respectivamente.

Las curvas $I(V)$ de la figura 3.49 evidencian un generalizado comportamiento rectificante asociado a la superficie. Tan sólo se detecta corriente al aplicar voltajes negativos a la muestra, siempre que se haya sobrepasado cierto voltaje umbral. Sin embargo, el valor de este V_{UMBRAL} necesario para que exista una corriente túnel entre la muestra y la punta, es sensiblemente inferior en las fronteras de grano, como se aprecia en las curvas de la figura 3.49.

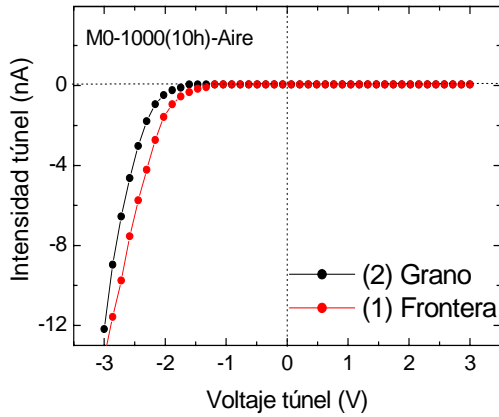


Figura 3.49. Curvas de intensidad-voltaje, adquiridas sobre las regiones de fronteras(1) e interior de grano(2), sobre una muestra MO-1000(10h)-Aire.

A pesar del generalizado comportamiento rectificante observado en la superficie, en ocasiones aparecen zonas, como la señalada (1) en la imagen de CITS de la figura 3.47 (b), donde las muestras comienza a conducir a voltajes positivos. Estas regiones se encuentran por lo general en las fronteras de grano y zonas adyacentes. A partir de las curvas de conductancia diferencial normalizada (CDN), puede estimarse puntualmente el valor del intervalo de energías prohibidas en superficie, que corresponde a la región en la que la conductancia diferencial se hace cero.

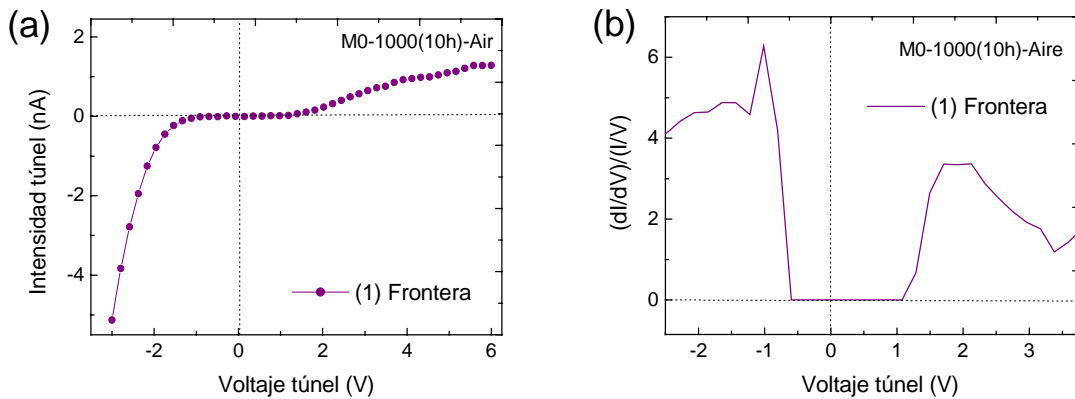


Figura 3.50. Curvas $I(V)$ (fig. a) y de conductancia diferencial normalizada (b) obtenidas sobre la zona marcada como (1) en la imagen de CITS de la fig. 3.47 (b)

Del análisis de la gráfica de la figura 3.50 (b) se deduce una anchura promedio de la banda de energías prohibidas en superficie de 1.65 eV, que se aleja considerablemente del valor de 3.6 eV del material masivo. La asimetría de las curvas hacia voltajes positivos, indica un comportamiento tipo p en estas zonas, contrario al tipo n del material masivo.

El estudio de las propiedades electrónicas superficiales de estas muestras se completa con las imágenes de SSRM (*Scanning Spreading Resistance Microscopy*), en cuya adquisición se han empleado puntas conductoras, trabajando en esta ocasión en modo contacto. Aplicando un voltaje constante a la punta, se consiguen adquirir imágenes proporcionales a la resistividad de la muestra analizada, mostrando un contraste brillante las regiones más resistivas.

Las imágenes de la figura 3.51 (b) adquiridas aplicando sobre la punta voltajes de +1 V, indican que existe una correlación entre el comportamiento eléctrico en superficie y la topografía. Los aglomerados compuestos por decenas de granos, se comportan de manera unitaria, denotándose claramente los límites brillantes correspondientes a las fronteras externas, de mayor resistividad. De este modo, los pequeños granos que componen los aglomerados estarían en contacto, unidos mediante cuellos, que facilitan y controlan el paso de corriente entre ellos. También se aprecian diferencias notables de resistividad entre las diversas estructuras que componen la superficie analizada.

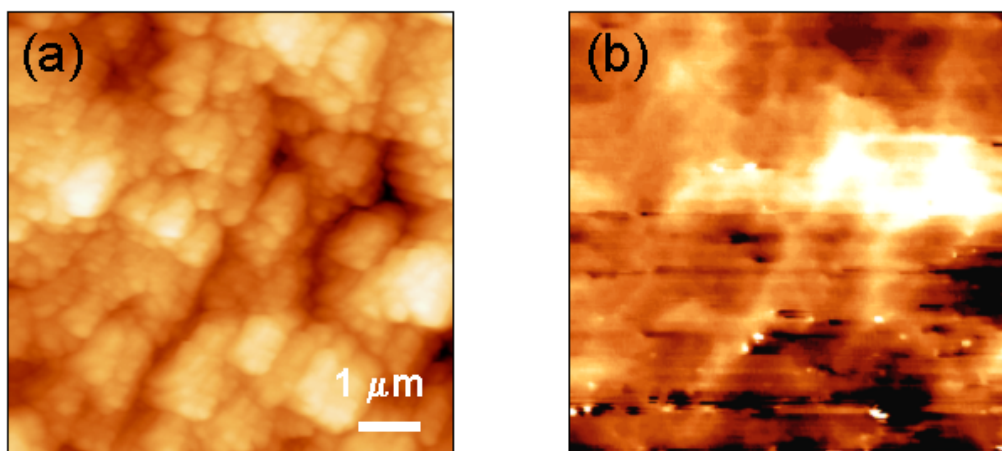


Figura 3.51. Imagen topográfica de AFM (fig. a) y SSRM (fig. b) adquirida a +1 V, sobre la superficie de la muestra (M0-1000(10h)-Aire).

3.5.2. Muestras sinterizadas a 1200 °C

En este caso tanto las imágenes de STM como las de AFM que componen la figura 3.52, denotan la presencia de estructuras ovaladas con tamaños de cientos de nanómetros, en las superficies analizadas. Las dimensiones de estas estructuras coinciden con las de los aglomerados compuestos por granos de decenas de nanómetros, aparecidos en las anteriores muestras sinterizadas a 1000 °C. Por tanto, parece que mediante el proceso de sinterizado los pequeños granos iniciales se van uniendo, conformando aglomerados de mayor tamaño que acaban resultando en las estructuras submicrométricas observadas a 1200 °C. En ocasiones, pueden distinguirse a partir de las imágenes de topografía, los pequeños granos precursores de estas estructuras, marcados con una flecha en la imagen de la figura 3.52 (b).

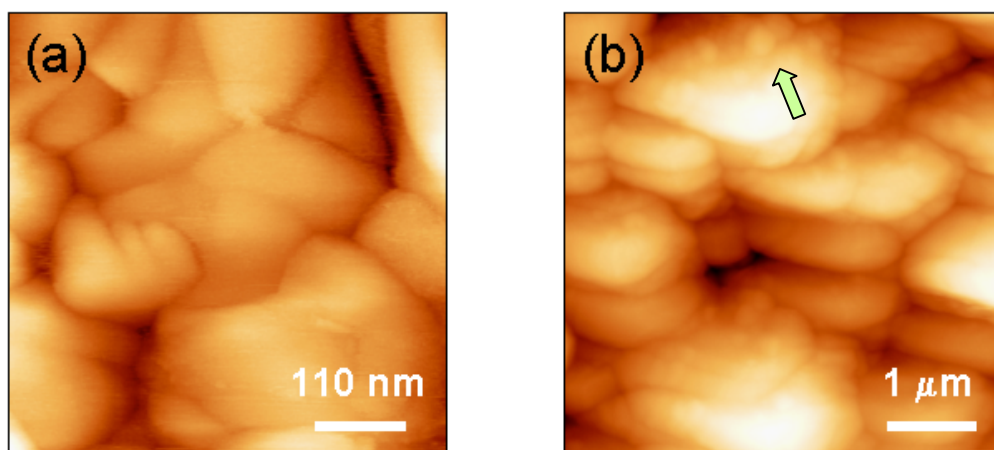


Figura 3.52. Imágenes de STM (fig. a) de $550 \times 550 \text{ nm}^2$ ($I_t = 1.2 \text{ nA}$, $V_t = -3 \text{ V}$) y AFM (fig. b) de $5 \times 5 \text{ μm}^2$, de la superficie de muestras M0-1200(10h)-Aire.

En esta ocasión la distribución de tamaños observada es mayor que la relativa a las anteriores muestras sinterizadas a 1000 °C. Las dimensiones de las estructuras aparecidas en la superficie varían entre las pocas micras de los aglomerados de la figura 3.52 (b) y las decenas de nanómetros de los granos que las componen.

Al contrario que en las muestras sinterizadas a 1000 °C, en esta ocasión las imágenes adquiridas al polarizar la muestra positivamente sí presentan un marcado contraste, por lo que en su estudio deberá tenerse en cuenta la presencia de nuevos defectos, cuya diversidad y variable distribución provocan estas sensibles diferencias de

contraste dentro de cada estructura. Las imágenes de CITS de la figura 3.53, presentan un contraste irregular, tanto al aplicar voltajes positivos, como negativos.

A pesar de la variabilidad de comportamientos registrados entre los diferentes granos que componen la superficie, por lo general en las imágenes adquiridas a voltajes positivos la mayoría de ellos aparecen brillantes, rodeados por regiones de frontera oscuras. Sin embargo este comportamiento se invierte al polarizar la muestra negativamente. El contraste oscuro aparecido en las fronteras para voltajes positivos y brillante para negativos, implicaría una corriente túnel menor en el interior de los granos que en las regiones de frontera, para un voltaje dado. Sin embargo, en ocasiones algunas de estas fronteras, como la marcada en la figura 3.53 (a) con una flecha, aparecen brillantes tanto a voltajes positivos como negativos, lo que evidencia la variabilidad de comportamientos y defectos presentes en estas regiones.

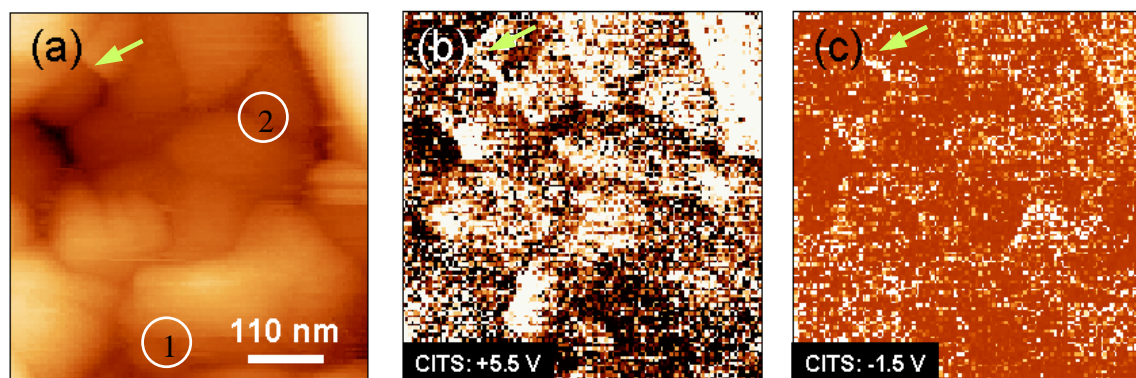


Figura 3.53. Imágenes de STM (fig. a) y CITS adquiridas a +5.5 V (fig. b) y -1.5 V (fig. c) sobre una región de $550 \times 550 \text{ nm}^2$ de la superficie de una muestra MO-1200(10h)-Aire.

En la figura 3.54 se muestran las curvas de intensidad-voltaje, junto a las de CDN correspondientes a los posiciones marcadas como 1 y 2 en la imagen topográfica de la figura 3.53 (a). Estas gráficas reflejan la pérdida generalizada del carácter rectificante característico de la superficie de las anteriores muestras sinterizadas a 1000°C . En esta ocasión, se registra una corriente túnel al aplicar a la muestra voltajes positivos y negativos. Por tanto, a partir de la región de las gráficas donde se anula la conductancia diferencial, se estima un valor promedio del intervalo de energías prohibido en superficie de 1.39 eV para el interior de los granos y de 0.46 eV, en las fronteras. En ambos casos la asimetría de las curvas hacia voltajes positivos, indica

nuevamente un comportamiento tipo p asociado a la superficie, contrario al tipo n del material masivo.

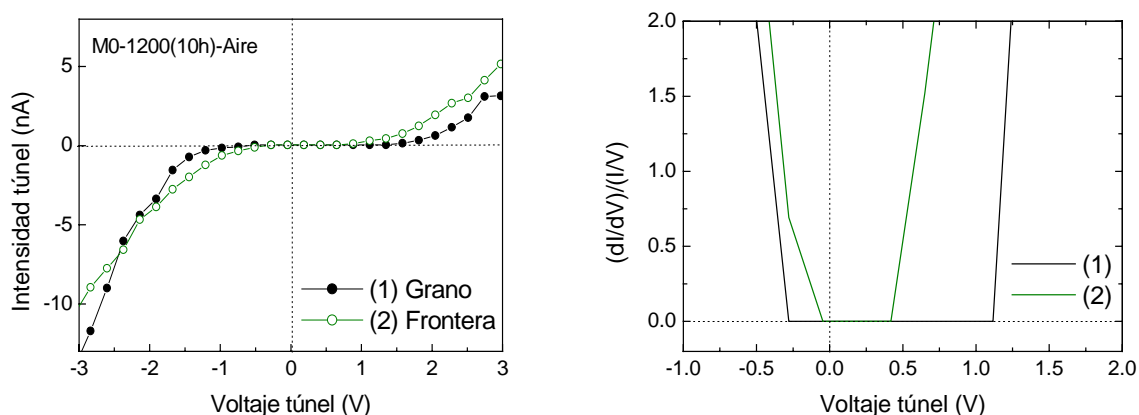


Figura 3.54. Curvas de intensidad voltaje (fig. a) y conductancia diferencial normalizada (fig. b), adquiridas sobre las posiciones marcadas como 1 (grano) y 2 (frontera), en la imagen de la figura 3.53 (a).

En las imagen de SSRM de la figura 3.55 (b), se observa de nuevo un contraste brillante asociado a las fronteras de los granos que componen la superficie, provocado por la mayor resistividad de estas regiones, al igual que ocurría en las muestras sinterizadas a 1000 °C. En esta ocasión no se aprecian estructuras de menor tamaño en el interior de cada uno de estos granos micrométricos.

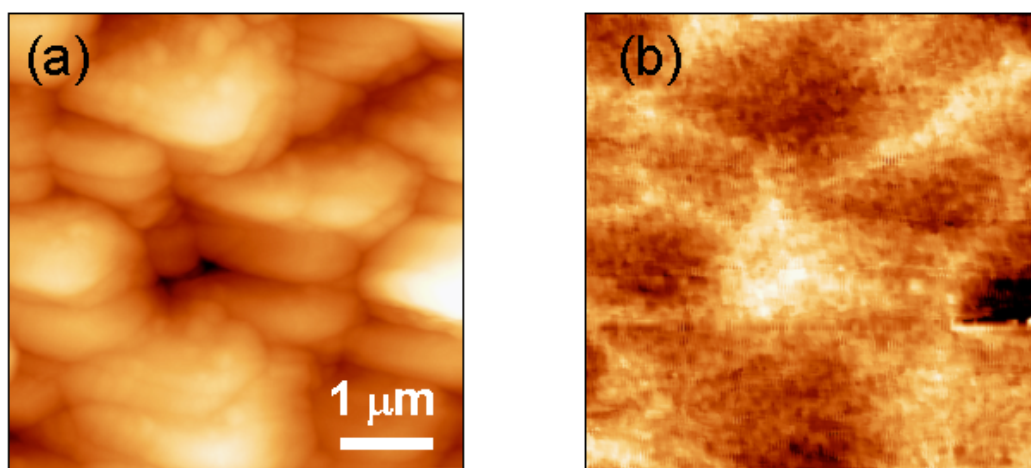


Figura 3.55. Imagen de AFM (a) y SSRM – 1 V (b) de la muestra M0-1200(10h)-Aire.

En general todas las muestras analizadas en este apartado presentan una conductividad tipo p en superficie, contraria a la del material masivo, además de un

intervalo prohibido de energías en superficie inferior y una distribución heterogénea de defectos.

Junto al estudio de las muestras sinterizadas a 1000 °C y 1200 °C, también se han analizado éstas mismas, tras someterse a un tratamiento posterior en atmósfera estática de oxígeno a 900 °C durante 2 horas.

3.5.3. Muestras sinterizadas a 1000 °C tratadas en oxígeno

En esta ocasión el tratamiento oxidante reduce significativamente la conductividad de las muestras, como ya se demostró en el apartado anterior (tabla 3.3), dificultando por tanto su estudio mediante STM. La imagen de la figura 3.56 (a), obtenida nuevamente aplicando voltajes negativos a las muestras, aparece con peor resolución debido a la inestabilidad y ruido en la señal.

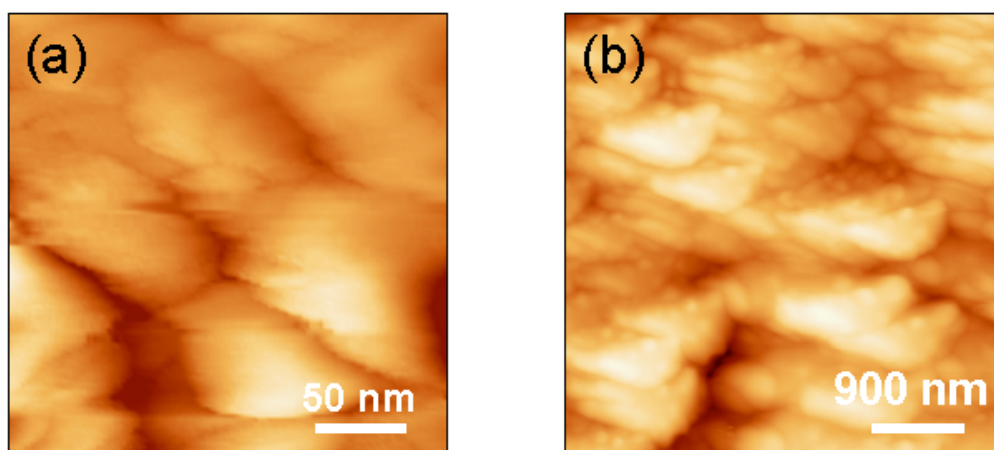


Figura 3.56. Imagen de STM (fig. a) de $250 \times 250 \text{ nm}^2$ ($I_t = 1.2 \text{ nA}$, $V_t = -2.5 \text{ V}$) y de AFM (fig. b) de $4 \times 4 \text{ }\mu\text{m}^2$ de la superficie de una muestra $\text{MO-1000(10h)-Aire} + \text{O}_2 \text{ 900 }^\circ\text{C (2h)}$.

Sin embargo, en la imagen de AFM de la figura 3.56 (b) se observa una superficie donde los granos aparecen ordenados en forma de hileras o terrazas triangulares de tamaños próximos a 1 μm , que no aparecían en las muestras iniciales previas al tratamiento oxidante. Por lo tanto estos segundos tratamientos en atmósfera de oxígeno modifican la morfología superficial de las muestras. En la imagen se aprecia además como estas terrazas triangulares presentan siempre una misma orientación.

Las imágenes de CITS mostradas en la figura 3.57, poseen peor resolución debido a la inestabilidad en la señal túnel, provocada por la mayor resistividad asociada a estas muestras. En las imágenes adquiridas tanto a voltajes positivos como negativos, las variaciones de contraste provienen fundamentalmente de las fronteras y zonas adyacentes que aparecen brillantes al polarizar la muestra positivamente. Sin embargo las imágenes no poseen la resolución necesaria para distinguir estructuras de menor tamaño dentro de cada región delimitada por estas fronteras. El tratamiento oxidante también varía el comportamiento eléctrico de la superficie de estas muestras.

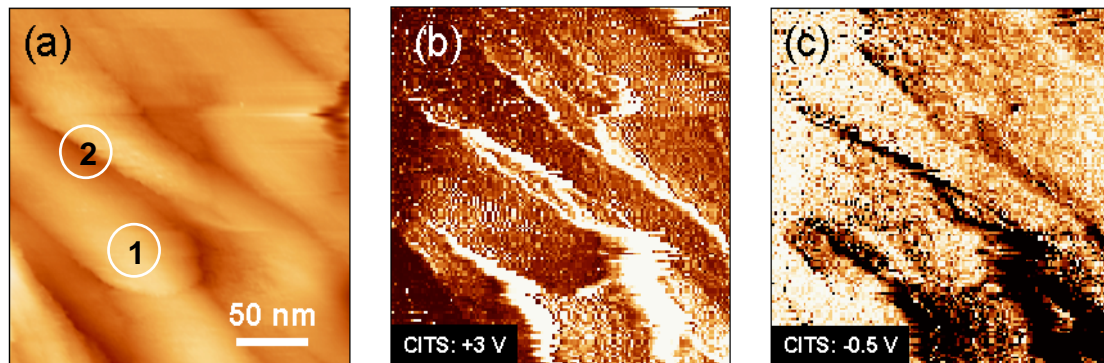


Figura 3.57. Imágenes de STM (fig. a) y CITS adquiridas a $+3\text{ V}$ (fig. b) y -0.5 V (fig. c) sobre una región de $250 \times 250\text{ nm}^2$ de la superficie de una muestra M0-1000(10h)-Aire + O_2 $900\text{ }^\circ\text{C}$ (2h).

Del análisis de las curvas $I(V)$ y de CDN mostradas en la figura 3.58, pueden estimarse el intervalo de energías prohibido y el tipo de conductividad en superficie.

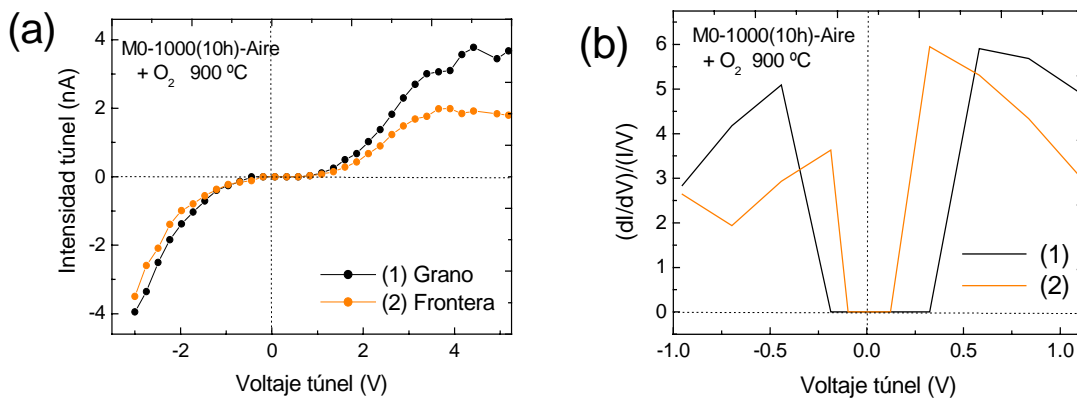


Figura 3.58. Curvas de $I(V)$ (fig. a) y CDN (fig. b) adquiridas sobre las posiciones 1 (grano) y 2 (frontera) marcadas en la imagen de STM de la figura 3.57 (a).

En este caso se obtiene un valor promedio del intervalo de energías prohibidas de 0.52 eV para el grano y 0.22 eV en la frontera, correspondientes a los posiciones marcadas en la imagen de topografía de la figura 3.57 (a) como 1 y 2 respectivamente. Estos valores son inferiores a los estimados en las muestras pretratadas. Sin embargo, a pesar de los tratamientos oxidantes a los que se ha sometido las muestras, éstas mantienen la característica conductividad tipo p en superficie.

3.5.4. Muestras sinterizadas a 1200 °C tratadas en oxígeno

Al igual que ocurría en las muestras sinterizadas a 1000 °C, la reacción a 900 °C entre el oxígeno empleado en el tratamiento y la muestra, provoca que aparezcan en la superficie estructuras con una orientación preferente. Además en esta ocasión, los granos que componen la superficie de la muestra también se estrechan tras reaccionar con el oxígeno. Estas granos evolucionan desde su inicial forma ovalada, hasta conformar estructuras laminares apiladas, como reflejan las imágenes de AFM de la figura 3.59 (b). Estas láminas de 50 nm de altura, poseen unas dimensiones longitudinales de 1 μm y transversales de 200 nm aproximadamente, según el perfil mostrado en la figura 3.60.

De nuevo la elevada resistividad asociada a estas muestras dificulta su estudio mediante STM, provocando una mayor inestabilidad y ruido en la señal adquirida, como se aprecia en la imagen de la figura 3.59 (a).

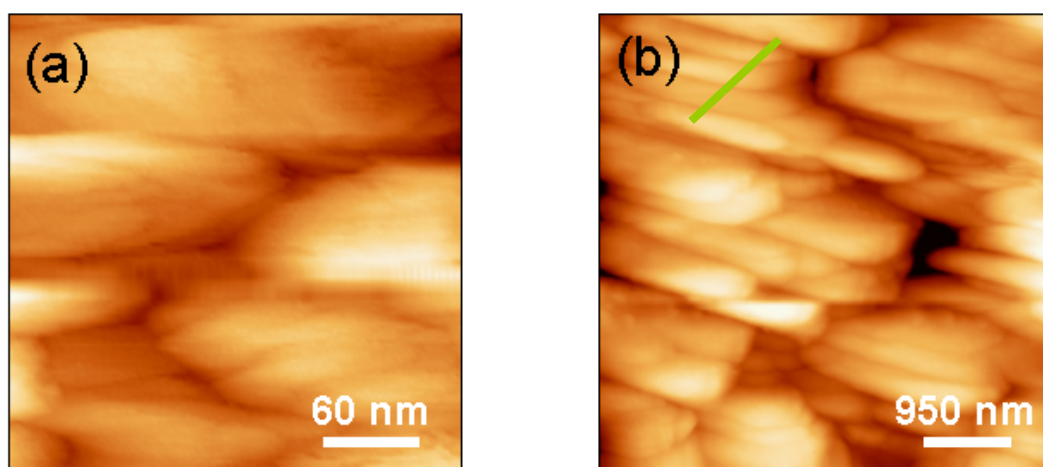


Figura 3.59. Imagen de STM (fig.a) de $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ($I_t = 1 \text{ nA}$, $V_t = -3 \text{ V}$) y AFM (fig.b) de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ de la superficie de una muestra M0-1200(10h)-Aire+ O_2 900°C(2h).

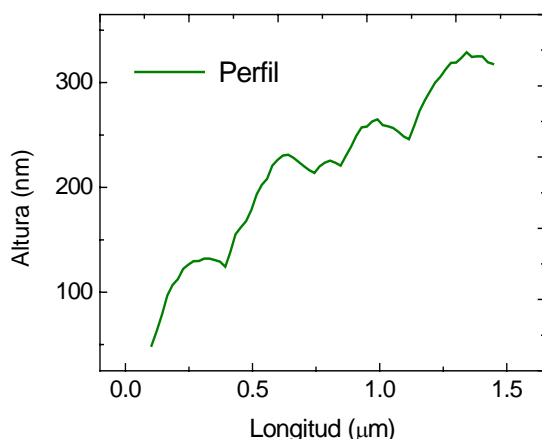


Figura 3.60. Perfil topográfico adquirido sobre la línea marcada en la figura 3.59 (b).

Las imágenes de CITS de la figura 3.61 revelan un comportamiento variable entre los diferentes granos que componen la superficie de las muestras analizadas. En esta ocasión, al contrario que en las muestras sinterizadas a 1200 °C, el tratamiento oxidante provoca que por lo general los granos aparezcan oscuros al aplicar voltajes positivos.

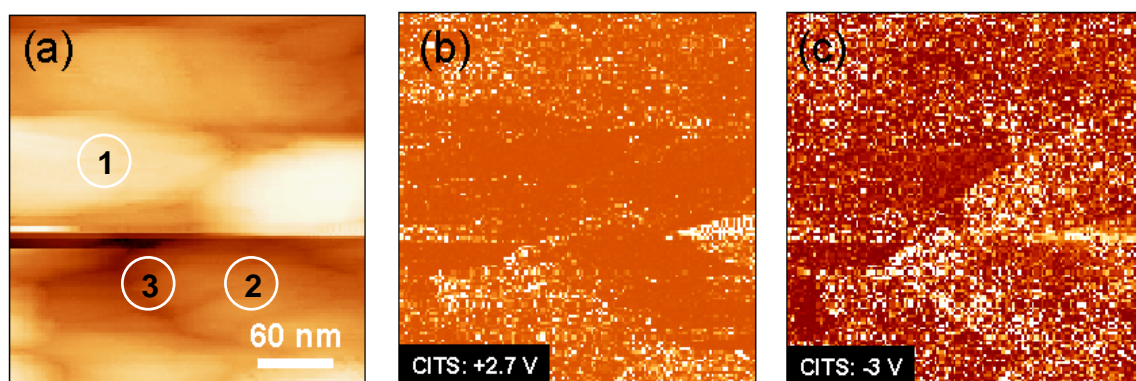


Figura 3.61. Imagen de STM (fig. a) y de CITS adquiridas a +2.7 V (fig. b) y -3 V (fig. c) de una región de $300 \times 300 \text{ nm}^2$ sobre la superficie de la muestra M0-1200(10h)-Aire + O_2 900 °C (2 h).

El tratamiento en oxígeno no sólo provoca una mayor heterogeneidad de contraste entre los granos, sino que además modifica su comportamiento eléctrico. Las curvas de CDN de la figura 3.62, reflejan en este caso un intervalo de energías prohibidas variable entre 2.78 eV y 3.02 eV, dependiendo del grano analizado, siendo éste algo menor (2.09 eV) en las fronteras. Los valores de la zanja de energías prohibida obtenidos sobre estas muestras tratadas en atmósferas de oxígeno, son mayores que los relativos a las muestras sin tratar. Sin embargo se mantiene en todo caso la conductividad tipo p.

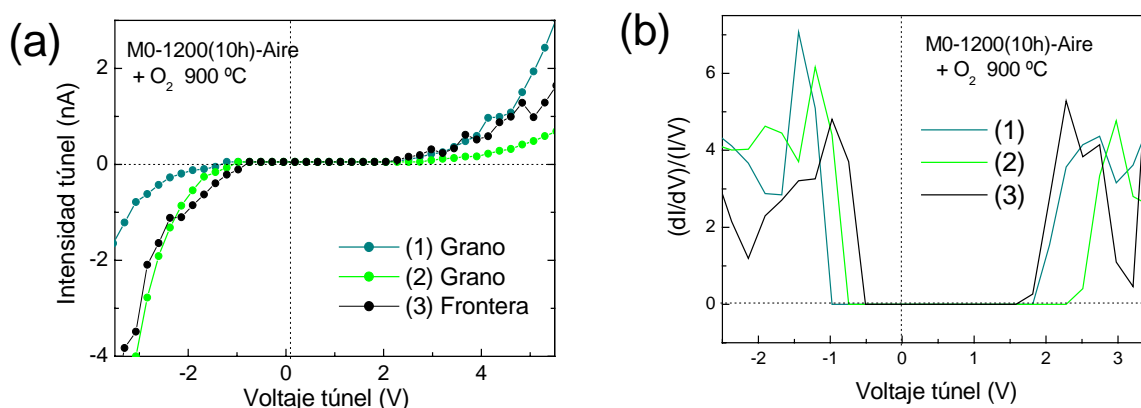


Figura 3.62. Curvas de $I(V)$ y de CDN adquiridas sobre las posiciones marcadas como 1, 2 (granos) y 3 (frontera) en la imagen de STM de la figura 3.61 (a).

3.5.5. Muestras sinterizadas a 1500 °C

En este apartado, se han estudiado mediante AFM la morfología de las superficies de las muestras sinterizadas a 1500 °C durante 10 horas en atmósfera estática de aire, junto a las tratadas posteriormente en oxígeno a 900 °C durante 2 horas.

Según las imágenes de SEM analizadas en un apartado anterior (fig. 3.1 d), su superficie se encuentra compuesta por granos de tamaño micrométrico. Sin embargo, el análisis más preciso que permite la técnica de AFM, revela que la superficie de estos granos aparece escalonada, donde cada escalón posee una altura aproximada de 15 nm, según el perfil topográfico mostrado en la figura 3.63 (b).

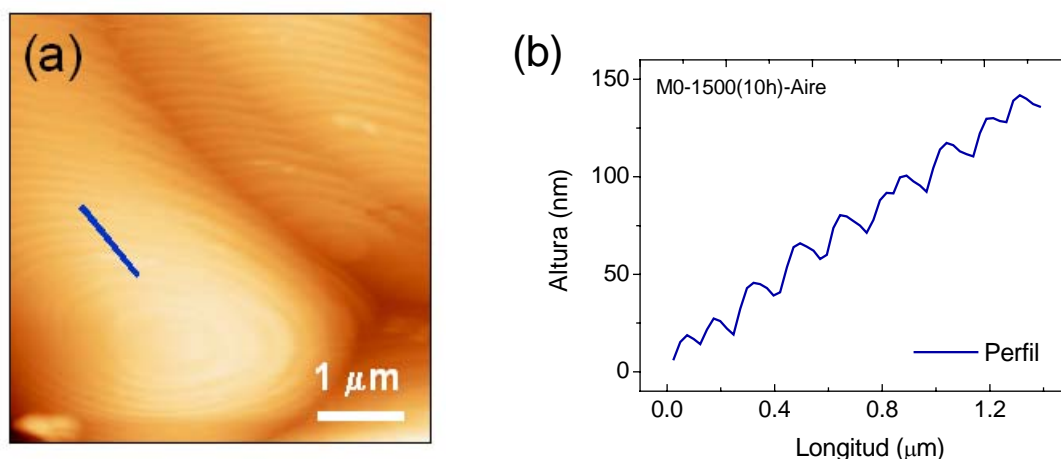


Figura 3.63. Imagen de AFM (fig. a) de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de la superficie de una muestra M0-1500(10h)-Aire. En la figura (b) se muestra un perfil topográfico correspondiente a la línea marcada en la fig. (a).

Por lo tanto los tratamientos desarrollados a temperaturas tan elevadas realizados en atmósferas de aire, provocan la generación de cambios en la estructura de la superficie del SnO_2 . Del mismo modo, ya se señaló en las imágenes de AFM de las figuras 3.56 (b) y 3.59 (b), que los tratamientos realizados a 900 °C en atmósfera de oxígeno provocaban una reestructuración superficial debido a la reacción entre el oxígeno y la superficie del SnO_2 . De modo que puede concluirse que las condiciones en las que se realiza el tratamiento, determinan la morfología superficial del óxido de estaño.

3.5.6. Muestras sinterizadas a 1500 °C tratadas en oxígeno

Al igual que en las muestras sinterizadas a 1000 °C y 1200 °C, en esta ocasión el tratamiento oxidante provoca cambios en la morfología superficial de las muestras, respecto a las originales sin tratar. En concreto, aparecen dos tipos de estructuras en los granos que conforman la superficie, unas granulares y otras escalonadas, marcadas en la figura 3.64 como (1) y (2) respectivamente. Este tipo de estructuras se observan con asiduidad en diferentes zonas de la superficie analizada.

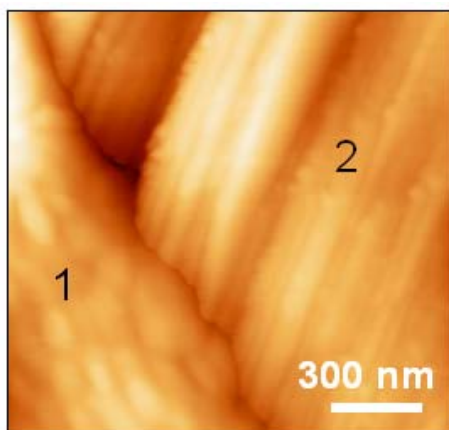


Figura 3.64. Imagen de AFM de la superficie de una muestra M0-1500(10h)-Air + O_2 900°C (2h), mostrando dos regiones con estructura granular (1) y escalonada(2).

Un estudio más detallado de estos dos tipos de estructuras generadas mediante los tratamientos oxidantes sobre la superficie del SnO_2 , se muestra en las imágenes de AFM de la figura 3.65, adquiridas sobre una región escalonada (fig. 3.65 a) y otra granular (fig. 3.65 b).

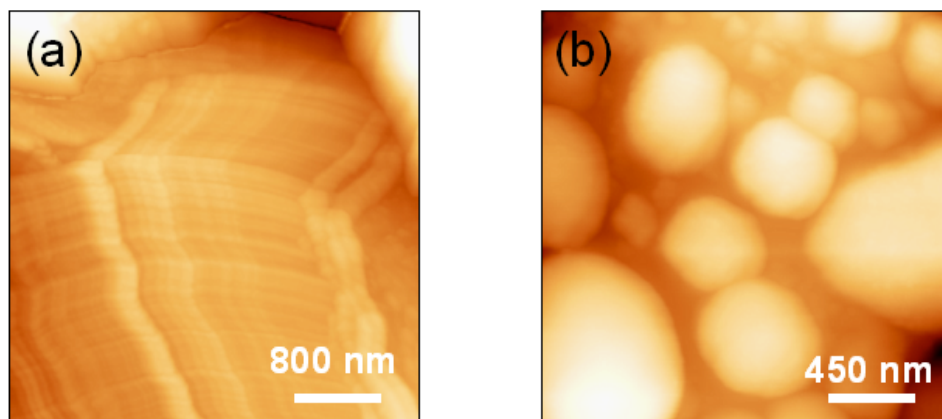


Figura 3.65. Imagen de AFM de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ de una región con estructura escalonada (fig. a) y otra globular de $2.25 \times 2.25 \mu\text{m}^2$ (fig. b).

3.5.7. Discusión de resultados

La rápida evolución tecnológica de los dispositivos en los que en la actualidad puede aplicarse el SnO_2 , exige que éstos posean cada vez tamaños más pequeños. Éste es el caso de los sensores nanocristalinos o los nanocontactos Schottky, en el estudio de cuyas propiedades ópticas y electrónicas se requieren técnicas capaces de alcanzar resolución nanométrica. Las microscopías y espectroscopias de campo próximo permiten correlacionar las propiedades electrónicas de la superficie analizada con la topografía, alcanzando en ocasiones una resolución subnanométrica. Al estudiar áreas de dimensiones tan reducidas, pueden aparecer nuevos efectos y comportamientos diferentes. Como se infiere a partir de los resultados mostrados en este apartado, las propiedades en superficie difieren de las del material masivo, contribuyendo a tal efecto las particulares condiciones de contorno que caracterizan la superficie. En un cristal limitado, además de las bandas de energía permisibles, surgen estados superficiales a causa de la discontinuidad cristalina, cuyos niveles energéticos están dispuestos en la banda de energías prohibidas. En la superficie real de un semiconductor en contacto con el medio ambiente, también se generan estados superficiales a causa de la adsorción de impurezas.

Durante la realización de las medidas de STM-STs, se requiere aplicar un voltaje entre la punta metálica y la muestra semiconductor, lo que provoca con frecuencia un doblado de bandas en la superficie del semiconductor. Este efecto dependerá del voltaje aplicado, el tipo de defecto presente en la superficie, así como de la posición relativa del nivel de Fermi. El óxido de estaño como material masivo, se comporta como tipo n, de modo que la corriente túnel sería más estable polarizando la muestra a voltajes positivos. En esta situación, debido a la disposición de las bandas, los electrones pasarían de la punta metálica a los estados vacíos de la banda de conducción del semiconductor^{142, 143}. Éste es el caso de la mayoría de trabajos encontrados en la bibliografía¹⁴³⁻¹⁴⁵, realizados por lo general en condiciones de ultra-alto vacío (*Ultra High Vacuum* UHV: 10^{-11} Torr). Sin embargo, en nuestra investigación se han adquirido las imágenes aplicando voltajes negativos al semiconductor, consiguiendo de esta manera valores más estables para la corriente túnel. Al trabajar en condiciones de alto vacío (*High Vacuum* HV: 10^{-6} Torr) y debido a la elevada reactividad de la superficie del óxido de estaño, parece inevitable la adsorción de moléculas responsables de los estados aceptores aparecidos en su superficie, cuyos niveles energéticos se encuentran en la banda de energías prohibidas. Atendiendo a la disposición y doblado de bandas, puede generarse en la superficie la aparición de una región de acumulación, de inversión o de vaciamiento de portadores^{146, 147}.

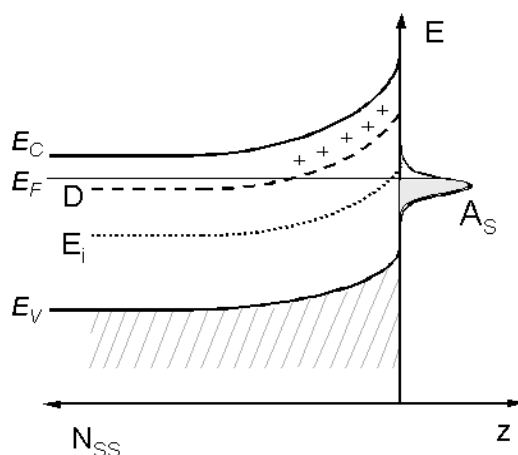


Figura 3.66. Esquema del doblado de bandas de energía generado en un semiconductor tipo n en situación de inversión, donde E_C y E_V representan los bordes de las bandas de conducción y valencia, E_F el nivel de Fermi y E_i el nivel de energía intrínseco. D indica el nivel energético de los donadores en el material masivo y A_s representa los aceptores en superficie.

Considerando el esquema de bandas que refleja la figura 3.66, una elevada densidad de estados aceptores en la superficie del semiconductor provocaría un doblado de bandas responsable de que el nivel de Fermi se aleje de los estados donadores, como correspondería un semiconductor tipo n. Este proceso genera la aparición de una región de carga positiva en el interior del material debido a los donadores ionizados. La transferencia de carga desde el SnO₂ hacia estos estados aceptores, ocasiona un desplazamiento del nivel de Fermi desde energías próximas al borde de la banda de conducción, hacia el nivel intrínseco.

En el caso de que la concentración de estados aceptores en superficie fuese aún más elevada, el doblado de bandas aumentaría y por tanto el desplazamiento del E_F que podría incluso sobrepasar el nivel de energía intrínseco. En esta situación, aparecería en la superficie una *región de inversión* responsable de un comportamiento tipo p, como el observado en las muestras analizadas en nuestro estudio.

La mayoría de los trabajos realizados sobre la superficie del óxido de estaño utilizando técnicas de STM-STs^{143, 148}, coinciden en considerar las especies iónicas de oxígeno adsorbidas en la superficie (O₂⁻, O⁻...) como las principales responsables de la generación de estados aceptores. Existiría por tanto una transferencia de carga entre la muestra y el oxígeno quimiadsorbido en su superficie, que captaría electrones del semiconductor provocando la aparición de una región de carga positiva en el interior del material. Igualmente, a este comportamiento pueden contribuir otros factores, como la adsorción de moléculas de vapor de agua¹⁴⁹ e hidrocarburos¹³², o la presencia de impurezas y defectos cristalinos¹⁴⁸ en la superficie.

Por tanto, el hecho de que las medidas de STM-STs reflejen un claro comportamiento tipo p en la superficie, puede explicarse atendiendo a la elevada densidad de estados aceptores en superficie cuyos principales, pero no únicos responsables, serían las especies iónicas de oxígeno quimiadsorbido.

Las imágenes topográficas adquiridas mediante STM y AFM, mostradas en esta sección, reflejan una superficie inicial compuesta por pequeños granos de aproximadamente 20 nm que se agrupan durante el sinterizado, conformando estructuras de mayor tamaño. Estos agregados coincidirían con los granos observados mediante microscopía de electrones secundarios, donde las pequeñas estructuras nanométricas que las componen no aparecían resueltas, al no poseer esta técnica SEM la resolución necesaria.

Estudios realizados por diversos autores sobre muestras policristalinas de SnO_2 ^{142, 148, 132} muestran igualmente una superficie compuesta por pequeños granos con tamaños similares, entre los 10 y 30 nm. En la utilización del óxido de estaño como sensor de gases, se ha comprobado que la sensibilidad de los dispositivos aumenta de forma considerable al disminuir el tamaño de las partículas que componen la superficie¹⁵⁰. Si las dimensiones son inferiores a la región de depleción, disminuye la densidad de estados cargados en el intervalo de energías prohibidas, responsables de que el nivel de Fermi quede anclado¹⁵¹.

El análisis de las imágenes de STM de muestras sinterizadas a 1000 °C (figura 3.44 a) señala la existencia de dos tipos de estructuras precursoras, unas granulares y otras laminares en forma de escalones, que podrían relacionarse con diferentes procesos de reconstrucción en superficie. Diversos autores han observado una morfología similar en la superficie del SnO_2 , interpretándolo en base a la oxidación anisotrópica del estaño¹⁵². Por lo tanto, la adsorción y difusión del oxígeno en la superficie no dependerá tan sólo de la temperatura, sino también de la orientación cristalográfica. El análisis de la superficie de las muestras sinterizadas a 1500 °C sometidas a un posterior tratamiento oxidante (fig. 3.64), igualmente refleja la aparición de estructuras similares, granulares y escalonadas, de mayor tamaño. Diversos estudios¹⁵³ señalan la aparición de fenómenos de reconstrucción similares, en la superficie del TiO_2 tratado en atmósferas de oxígeno. En este caso la aparición de terrazas se asocia con un exceso del ión Ti^{3+} . Según Pan et al.¹⁵⁴ estas dos estructuras aparecidas en la superficie del SnO_2 , presentan propiedades diferentes. Así la resistividad aumentaría en las zonas de estructuras laminares, debido a la disminución de electrones de conducción provocada por la presencia de fronteras de macla.

Las irregular densidad de estados en superficie que refleja el contraste variable aparecido habitualmente en las imágenes de CITS, podría deberse a la rugosidad superficial que presentan algunas muestras¹⁴⁸, puesto que en las zonas cóncavas la intensidad túnel aumentaría de manera significativa debido a la contribución adicional de regiones próximas a la punta. Sin embargo debe rechazarse esta hipótesis, puesto que aunque la topografía condicione sensiblemente el contraste en las imágenes de CITS, no lo hace de un modo tan determinante. Para corroborarlo se han realizado estudios en

zonas cóncavas, convexas e incluso extremadamente planas, registrando en todos los casos comportamientos similares. Por tanto, parece que la variable distribución de defectos en la superficie es la principal responsable del contraste irregular que registran las imágenes de CITS.

Estudios recientes¹³² acerca de la conductividad superficial del SnO₂ realizados mediante técnicas de STM-STs, señalan la importancia de los cuellos aparecidos entre los granos durante el proceso de sinterizado. Estas estructuras nanométricas controlarían la conductividad superficial, del mismo modo que lo hace el voltaje puerta en un transistor FET (*Field Emission Transistor*). El tamaño de estos cuellos sería menor que el de los granos, pudiendo alcanzar los 10 nm, de modo que la región de depleción provocada por la adsorción de oxígeno podría abarcar toda su estructura. Cuando las dimensiones son tan pequeñas, las bandas se nivelan al disminuir la densidad de estados debidos al oxígeno adsorbido, provocando que el nivel de Fermi deje de estar anclado¹⁵⁵.

Las superficies de todas las muestras investigadas exhiben un generalizado comportamiento tipo p, contrario al tipo n del material masivo, como demuestra la asimetría de las curvas de CDN. La mayoría de los trabajos realizados sobre la superficie del SnO₂ mediante STM-STs, muestran igualmente un comportamiento tipo p¹⁴² e incluso intrínseco¹⁵⁵, que varía de unas zonas a otras de la superficie¹³². Como evidencian nuestros resultados, este comportamiento se ve intensificado en las fronteras entre granos, puesto que el oxígeno se adsorbe preferentemente en estas zonas, provocando una elevada densidad de estados aceptores y un mayor desplazamiento del nivel de Fermi. Estas fronteras concentran además gran cantidad de defectos estructurales y estequiométricos, lo que influye significativamente en las propiedades electrónicas superficiales del semiconductor.

El estudio de las curvas de conductancia diferencial normalizada (CDN) mostradas en este trabajo, refleja en todos los casos un valor del intervalo de energías prohibido en superficie, significativamente menor que el correspondiente al material masivo (3.6 eV). La práctica totalidad de los valores del intervalo prohibido de energía registrados en la bibliografía también son menores, a pesar de haberse adquirido en general en condiciones de UHV. Así, en los trabajos realizados por Arbiol et al.¹⁴² sobre muestras de SnO₂ con aditivos de Pd y Pt, se obtienen valores en torno a los 2.8 eV. La presencia de atmósferas reductoras durante estas medidas, provoca una disminución,

junto a un desplazamiento hacia voltajes positivos, de esta zanja de energías prohibidas. Trabajos similares ¹⁴⁸ llevados a cabo igualmente en condiciones de U.H.V, obtienen valores similares en torno a 2.5 eV.

En nuestro caso, las condiciones de HV provocan que aparezca una mayor densidad de estados aceptores en superficie, llegando a desplazar considerablemente el nivel de Fermi e incluso a provocar el habitual comportamiento rectificante observado en la superficie de las muestras sinterizadas a 1000 °C (figura 3.49), igualmente advertido por otros autores ¹⁵².

La anchura de la banda de energías prohibidas en la superficie de las muestras sinterizadas a 1200 °C, depende de la región donde se realice la medida, oscilando entre valores promedio de 1.49 eV para el interior de los granos y 0.46 eV en las fronteras. En ambos casos se mantiene el comportamiento tipo p, si bien éste es más acusado en las fronteras y zonas adyacentes.

En general, los valores de la región de energías prohibidas estimados en las fronteras, son inferiores a los obtenidos en el interior de los granos. Los completos trabajos de Dunstan et al. ¹³², recogen un comportamiento análogo, donde el centro de las partículas presenta un valor promedio de 2.95 eV, mientras que en las fronteras se reduce hasta 2.6 eV debido a la mayor densidad de estados superficiales en estas zonas, provocada por una mayor adsorción de especies iónicas de oxígeno, al igual que sucedería en nuestro caso. Otros óxidos semiconductores como el In₂O₃ presentan un comportamiento similar ¹⁵⁶.

Este proceso de adsorción provoca un cambio en el estado de carga de los cationes de estaño, que pasan de Sn²⁺ a Sn⁴⁺. Según los estudios de Rantala et al. ¹⁵⁷ el borde de la banda de conducción puede relacionarse con orbitales electrónicos Sn 5s y Sn 5p. De este modo, la evolución en la densidad de estados aceptores superficiales inducidos en las proximidades del borde de la banda de conducción mediante la quimiadsorción del oxígeno, sería la principal causa responsable de la variación en el intervalo de energías prohibidas a lo largo de las superficies analizadas.

Algunos autores ¹⁴² han investigado cómo afecta la presencia de atmósferas gaseosas durante las medidas STM-STs, sin embargo no se ha analizado de qué manera influye la utilización de diferentes atmósferas durante el sinterizado previo, como es nuestro caso. Las propiedades en superficie vendrían determinadas por la característica distribución de defectos generadas durante estos tratamientos. En nuestro trabajo se han

estudiado dos nuevas muestras correspondientes a las iniciales, sinterizadas a 1000 °C y 1200 °C, sometidas a un posterior tratamiento oxidante a 900 °C. Ya se indicó en apartados anteriores, como este segundo tratamiento modificaba la luminiscencia y propiedades eléctricas tanto de la superficie como del material masivo. En esta ocasión la mayor resolución de las técnicas de microscopía y espectroscopia empleadas, nos permite estudiar de un modo específico como reacciona y se comporta la superficie en función de estos tratamientos.

Las imágenes de AFM de la figura 3.56 (b) reflejan cambios topográficos provocados por la mencionada anisotropía en la reacción y difusión del oxígeno con la superficie de las muestras. Tras reaccionar, la superficie del óxido se reconstruye, generando la aparición de nuevas estructuras orientadas según la cinética de los procesos de difusión del oxígeno activados a estas temperaturas tan elevadas¹¹⁴. De este modo, se demuestra la existencia de procesos de difusión selectiva activados térmicamente en presencia de oxígeno, responsables de los procesos de reconstrucción en superficie. Este hecho repercute en la distribución más dispersa y heterogénea de los estados superficiales. Según Castro et al.¹³⁴ los procesos de difusión son más rápidos en las fronteras y zonas intergranulares, donde además el oxígeno se adsorbe de modo preferente, por lo que deberá prestarse especial atención al comportamiento mostrado en estas regiones.

Con el fin de estudiar más detalladamente estos procesos relacionados con el oxígeno adsorbido en la superficie, se han analizado igualmente curvas de I(V) y CDN. Las curvas I(V) relativas a la superficie de las muestras sinterizadas a 1000 °C, pierden su característico comportamiento rectificante, tras ser sometidas al segundo tratamiento oxidante. Asimismo, las curvas de CDN evidencian una reducción en los valores del intervalo de energías prohibidas, pasando ahora a ser 0.22 eV en las fronteras y 0.52 eV en el interior de los granos. Estos valores tan reducidos evidencian una tendencia a presentar carácter metálico, que podría asociarse a la presencia de cationes Sn^{4+} en las fronteras de grano. Sin embargo también podría explicarse mediante la existencia de una mayor densidad de estados aceptores en estas zonas, e incluso a la presencia de defectos estructurales o estequiométricos responsables de la aparición de estados superficiales intrínsecos que desplazan y anclan el nivel de Fermi.

La superficie de las muestras sinterizadas a 1200 °C, sometidas a un posterior tratamiento oxidante, mantiene el inicial comportamiento tipo p. Sin embargo la

anchura del intervalo de energías prohibido, oscila apreciablemente entre 2.78 eV y 3.02 eV, según el grano y 2.09 eV en las fronteras y zonas próximas. Los valores promedios obtenidos en esa ocasión se aproximan más a los recogidos en otros trabajos, como los de Dunstan et al.¹³² que presentan valores similares de 2.95 eV en el interior de los granos y 2.6 eV en las fronteras.

En general, los segundos tratamientos oxidantes a los que han sido sometidas las muestras, no sólo provocan cambios estructurales en la superficie de las muestras, sino que además generan una distribución heterogénea de los defectos presentes en la superficie del SnO₂.

En la discusión de los resultados debe tenerse en cuenta que los valores de la banda de energías prohibidas, determinados a partir de las curvas CDN, pueden no corresponder con el real, al verse afectados por diversos factores como la interacción punta-muestra. El doblado de bandas en la superficie puede provocar una sobreestimación de este parámetro. Feenstra et al.¹⁵⁸ determinaron desplazamientos de algunas décimas de eV debidos al doblado de bandas inducidos por la punta sobre semiconductores III-V. Sin embargo, en nuestro caso este efecto no varía de forma determinante los resultados obtenidos.

Capítulo 4

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO- Y NANOESTRUCTURAS ALARGADAS DE SnO₂

4.1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la síntesis y caracterización de estructuras de reducida dimensionalidad en formas tan diversas como nanohilos, nanocintas o nanotubos posee un elevado interés científico, debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos

tecnológicos, así como a su determinante ayuda al desarrollo de nuevas teorías capaces de facilitar la comprensión de fenómenos cuánticos y sistemas complejos. El notable avance experimental alcanzado en la actualidad, ha permitido optimizar los procesos de crecimiento de estas nanoestructuras, posibilitando además un mayor conocimiento de sus propiedades, a fin de ampliar su funcionalidad. Según el grado de confinamiento de alguna de sus dimensiones, estas nanoestructuras se clasifican en bidimensionales (pozos cuánticos, películas delgadas...), monodimensionales (nanohilos, nanoagujas, nanotubos...) o sistemas cero-dimensionales (puntos cuánticos). Las propiedades físicas y químicas de los materiales varían considerablemente en función de sus dimensiones. Por lo tanto al variar las condiciones de contorno que definen estas estructuras, pueden modificarse considerablemente sus propiedades, llegando incluso a aparecer algunas nuevas que difieran de las características del material masivo. Atendiendo a estas singulares propiedades se han conseguido desarrollar nuevos materiales y dispositivos tales como transistores SET (*Single Electron Transistor*), cristales fotónicos, nanomotores o dispositivos de lógica óptica.

En el caso de los óxidos semiconductores, existen múltiples métodos de síntesis con los que conseguir estructuras de dimensiones micro- y nanométricas, entre los que destacan los procesos activados químicamente, la ablación láser, expansión sónica, descomposición electroquímica y procesos de evaporación térmica. Entre estos últimos, los utilizados con mayor asiduidad son CVD (*Chemical Vapor Deposition*) o métodos VLS (*Vapor-Liquid-Solid*). En este trabajo se ha empleado un método original de evaporación-solidificación (VS o *Vapor-Solid*), en el que la muestra actúa a la vez como fuente y sustrato. De este modo se genera el crecimiento nanoestructurado sobre la propia superficie de la muestra, sin necesidad de emplear sustratos externos, ni de que alguna sustancia adicional actúe como catalizador. Mediante estos tratamientos se han conseguido generar fundamentalmente micro- y nanotubos y varillas de SnO_2 , apareciendo además otras estructuras más complejas en función del tratamiento realizado. A continuación se describen las características básicas que definen este proceso de síntesis, junto al desarrollo experimental empleado en el crecimiento de las estructuras alargadas de SnO_2 analizadas en este capítulo. La morfología y propiedades de estas estructuras se han caracterizado mediante técnicas de microscopía electrónica (SEM) y de fuerzas atómicas (AFM), junto a diagramas de difracción de rayos X (XRD) y técnicas de catodoluminiscencia (CL).

4.1.1. Método experimental

Inicialmente partimos de polvo comercial de SnO₂, a partir del que mediante compresión se realizan pastillas que serán posteriormente sinterizadas a diversas temperaturas en presencia de una atmósfera dinámica. Los tratamientos térmicos se han llevado a cabo según el procedimiento experimental descrito en el apartado 2.1.1, por lo que no se ha trabajado en condiciones de vacío o baja presión. A diferencia de las muestras analizadas en el capítulo 3, en esta ocasión se ha empleado un flujo continuo de gas circulando sobre la superficie de las muestras durante el desarrollo de los tratamientos. Mediante este proceso térmico se genera material en fase vapor, que tras ser arrastrado por una atmósfera dinámica generalmente de gas inerte, se deposita sobre regiones a menor temperatura. Se trata por tanto de un proceso de “evaporación-solidificación” o “vapor-solid” (VS). De este modo, se consigue generar el crecimiento de nano- y microestructuras cristalinas sobre la superficie de las muestras, sin necesidad de emplear ningún catalizador adicional. A continuación se describen las principales etapas involucradas en el desarrollo de este proceso.

- Evaporación. En primer lugar, debe calentarse la muestra hasta alcanzar temperaturas próximas a la de fusión, generando así cierta cantidad de material en fase vapor. Por tanto, la sustancia tratada debe ser químicamente estable a las temperaturas empleadas durante el tratamiento.
- Transporte. El arrastre del material evaporado, se genera empleando una atmósfera dinámica de caudal controlado. El material evaporado se enfriará gradualmente mediante la interacción con las moléculas de gas que lo transporta. La atmósfera dinámica, generalmente inerte, favorece además las condiciones de sobresaturación necesarias, al igual que disminuye los procesos de difusión.
- Deposición. El material evaporado a una elevada temperatura, se enfría y deposita sobre zonas a menor temperatura o energéticamente más favorables. En nuestro caso el sustrato consiste en la propia superficie del material de partida. La atmósfera dinámica empleada facilita el proceso de enfriamiento, a la vez que contribuye a establecer una presión parcial de las especies depositadas. La creación de esta nueva interfase sólido-vapor requiere una energía adicional a la aportada mediante el cambio de estado. En esta ocasión, al no emplear

sustancias catalizadoras durante el tratamiento, esta energía adicional será suministrada mediante procesos de enfriamiento o sobresaturación.

- Crecimiento. A medida que el material se deposita sobre la superficie que actúa de sustrato, crecen nuevas estructuras de composición generalmente similar o idéntica a la del material de partida. Los diferentes parámetros que determinan el tratamiento térmico, así como los defectos e impurezas presentes durante el desarrollo del proceso e incluso la anisotropía característica de algunas cinéticas de crecimiento, condicionan la morfología de las diversas nano- y microestructuras crecidas mediante este método.

4.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL

Este apartado recoge una amplia investigación acerca de los procesos de síntesis y caracterización morfológica y estructural de nano- y microestructuras de SnO_2 crecidas en presencia de atmósferas dinámicas. Mediante el método de evaporación-solidificación se han conseguido generar multitud de estructuras en formas de hilos, varillas o tubos, cuya singular morfología se ha analizado mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM). Este trabajo de caracterización se ha completado con resultados de espectroscopia por difracción de rayos X (XRD).

Los diversos difractogramas realizados sobre las muestras analizadas en este capítulo, no reflejan ningún cambio de fase tras el desarrollo de los tratamientos en presencia de atmósferas dinámicas. De modo que las estructuras cristalinas así crecidas presentan la característica fase tetragonal (rutilo) del SnO_2 , al igual que el material de partida. En la figura 4.1 se incluyen los espectros de XRD obtenidos sobre dos muestras representativas tratadas en flujo de argón durante 10 horas, a 1400 °C y 1500 °C respectivamente, en cuyas superficies se ha generado el crecimiento de estructuras alargadas mediante el método de evaporación-solidificación (VS).

Si bien las orientaciones dominantes difieren entre los dos difractogramas, en ambos casos se mantiene la cristalización rutilo característica del SnO_2 . Tras los procesos de sinterizado realizados a 1500 °C, el máximo de intensidad difractada

asociada al plano (110) es quien domina el difractograma, a diferencia de los resultados obtenidos en ausencia de flujo de argón, expuestos en el capítulo anterior (figura 3.3), donde aparecerían con mayor intensidad los picos asociados a los planos (112) y (321).

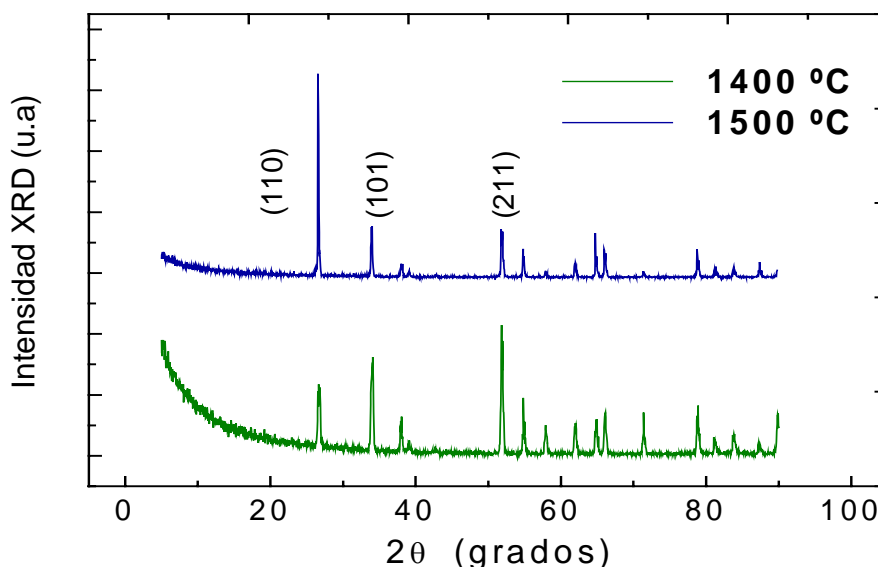


Figura 4.1. Espectros de difracción de rayos X adquiridos sobre muestras sinterizadas en flujo de argón a 1400 °C y 1500 °C, sobre las que se ha generado el crecimiento de estructuras alargadas.

El estudio de las estructuras alargadas crecidas en presencia de atmósferas dinámicas se ha dividido en dos apartados, atendiendo al tratamiento mediante el que se hayan generado. Así, en un primer apartado se describe la morfología característica de las muestras sometidas a *tratamientos simples*, desarrollados mediante un único ciclo térmico. De este modo se pretende investigar el modo en el que los diversos parámetros que definen el tratamiento condicionan la morfología de las estructuras resultantes. Por otro lado, en un segundo apartado se estudian muestras sometidas a *tratamientos dobles*, compuestos por dos ciclos térmicos consecutivos. En esta ocasión se analiza la evolución de las estructuras generadas mediante tratamientos simples, tras someterse a un segundo tratamiento específico adicional. Durante este apartado, también se describe cómo la presencia de un sustrato inicial orientado condiciona el posterior desarrollo estructural.

A través del análisis de las estructuras generadas mediante estos dos tipos de tratamientos térmicos, se pretenden investigar y comprender los mecanismos involucrados en el desarrollo y evolución del proceso de crecimiento cristalino.

4.2.1. Tratamientos simples

En este apartado se analiza la morfología de diversas estructuras cristalinas alargadas en función de algunos parámetros característicos del proceso de crecimiento, como son el flujo de gas, la atmósfera empleada, la temperatura o el tiempo durante el que se desarrolla el tratamiento. A continuación se expone un estudio de como éstas y otras variables condicionan la morfología de las estructuras así crecidas.

- **Flujo**

Se ha comprobado experimentalmente que la presencia de un flujo continuo de gas circulando sobre la superficie de las muestras durante el desarrollo de los tratamientos es determinante en la consecución del crecimiento de micro- y nanoestructuras alargadas. Por el contrario, tratamientos análogos realizados en idénticas condiciones de temperatura y tiempo, pero en presencia de atmósferas estáticas, no dieron lugar al crecimiento de este tipo de estructuras, como se observó en el capítulo anterior. Debido a la imprescindible utilización de un flujo continuo de gas durante la evolución del proceso de crecimiento cristalino, estos tratamientos se denominan de “*atmósfera dinámica*”.

A su entrada al horno, las moléculas que conforman el flujo de gas se encuentran a una temperatura próxima a la ambiente, mientras que en el interior se alcanzan temperaturas de hasta 1500 °C, responsables de la generación de material en fase vapor de la sustancia tratada. Al circular el gas sobre la superficie de la muestra, se favorece el enfriamiento y transporte de parte de este material, cuya posterior deposición sobre regiones a menor temperatura o energéticamente favorables provocará el gradual crecimiento de nuevas estructuras. La atmósfera dinámica empleada durante el desarrollo de los tratamientos establece además una presión parcial de las especies en fase vapor, dificultando así los procesos de difusión y actuando además sobre la morfología de las estructuras resultantes.

Durante el desarrollo de los tratamientos térmicos en presencia de atmósferas dinámicas, debe controlarse cuidadosamente el caudal del flujo de gas entrante, puesto que si éste fuese demasiado débil, apenas se generaría transporte de material en fase vapor, provocando entonces un comportamiento similar al generado empleando atmósferas estáticas. Por el contrario, si el caudal de este flujo de gas fuese excesivo, parte del material evaporado no se depositaría sobre la superficie de la muestra,

dificultando por tanto las condiciones de deposición y crecimiento. Asimismo al trabajar en condiciones de flujo elevado, aumentan los fenómenos de turbulencia, cuya presencia dificulta y modifica el desarrollo uniforme del proceso de crecimiento.

Por lo tanto es fundamental regular el flujo de gas, así como determinar el intervalo del caudal a emplear durante el desarrollo de los tratamientos, a fin de optimizar el fenómeno de transporte y crecimiento. Durante los tratamientos térmicos realizados en el presente trabajo, se han empleado flujos entre 0.8 y 2.8 l/min controlados mediante un caudalímetro de precisión. Al utilizar flujos de gas inferiores a 0.8 l/min apenas se genera un crecimiento significativo que poder analizar, mientras que flujos superiores a 2.8 l/min provocan complejos crecimientos difícilmente reproducibles.

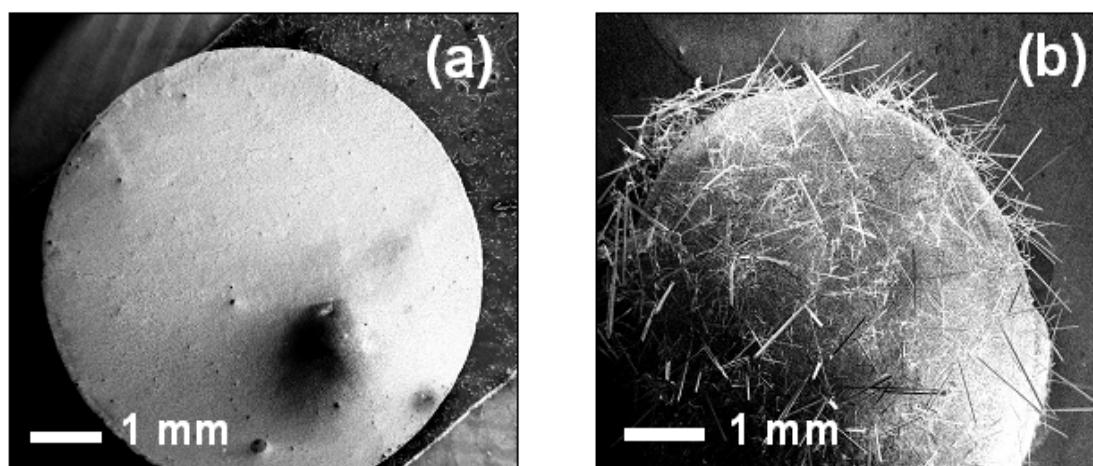


Figura 4.2. Imágenes de SEM adquiridas sobre muestras tratadas durante 10 horas a 1500 °C en una atmósfera de argón estática (a) o dinámica (b).

En la figura 4.2 se observa la superficie de una muestra de SnO_2 sometida a un tratamiento térmico a 1500 °C durante 10 horas en presencia de un flujo de argón (figura 4.2 b), junto a otra tratada en idénticas condiciones, pero empleando una atmósfera estática (figura 4.2 a). En las imágenes se aprecia como al utilizar un flujo de argón, aparecen sobre la superficie de la muestra multitud de estructuras alargadas con longitudes que alcanzan incluso dimensiones milimétricas. Si bien en esta ocasión estas estructuras poseen forma de microvarillas, también pueden aparecer microtubos si se reduce la temperatura a la que se desarrolla el tratamiento de sinterizado. La elevada concentración de estructuras así generadas, refleja la eficacia de producción que

conlleve este método de crecimiento. Generalmente, estas microestructuras cristalinas aparecen en mayor concentración sobre la región más alejada a la entrada del flujo, en este caso la zona superior de la imagen, lo que apoya el método de transporte y deposición expuesto en este apartado. Durante los tratamientos, también se ha observado como al emplear flujos elevados (~ 2.5 l/min), aumenta la concentración y tamaño de las estructuras así crecidas, presentando en esta ocasión una apariencia más completa y alargada.

La morfología y propiedades de las estructuras alargadas generadas en presencia de un atmósfera dinámica dependerán además en gran medida de las condiciones de tiempo y temperatura a las que se realice el tratamiento, así como de la atmósfera empleada durante el desarrollo de los mismos.

- **Atmósfera**

La presencia de un flujo continuo de gas es imprescindible en la consecución del proceso de crecimiento analizado, sin embargo la atmósfera empleada durante los tratamientos igualmente condiciona y modifica las características de las estructuras alargadas así crecidas. Si bien el argón ha sido el gas comúnmente utilizado en la mayoría de los tratamientos desarrollados en este capítulo, se ha comprobado experimentalmente que igualmente puede conseguirse el crecimiento de estructuras alargadas mediante la utilización de otras atmósferas. El hecho de emplear un gas inerte como el argón, se debe fundamentalmente a su nula reactividad, de modo que el material evaporado no reaccione ni se modifique químicamente durante el transporte generado mediante esta atmósfera dinámica inerte. Durante los tratamientos, la muestra no sólo actúa como fuente de material evaporado, sino que además sirve de sustrato. De este modo, al emplear atmósferas inertes se facilitan los procesos de deposición y crecimiento cristalino, puesto que la composición y estequiometría de las estructuras resultantes serán similares a las de la superficie de la muestra, como así confirman los resultados de XRD.

El mayor tamaño de las moléculas de argón, frente a las de otros gases como el hidrógeno o el oxígeno, también favorece el transporte de material necesario durante el desarrollo de estos tratamientos. En consecuencia, la mayoría de estructuras cristalinas alargadas mostradas en el presente trabajo de investigación han sido crecidas en presencia de atmósferas dinámicas de argón.

Sin embargo, algunos tratamientos se han repetido empleando un flujo de aire, suministrado mediante un compresor, con la intención de analizar las variaciones o incluso la posible inhibición del proceso de crecimiento inducido mediante la utilización de esta nueva atmósfera dinámica. En esta ocasión, el flujo de aire empleado no se halla compuesto tan sólo de elementos inertes, por lo que podría reaccionar con el material transportado, alterando así el desarrollo del proceso de crecimiento.

Las siguientes imágenes corresponden a algunas de las estructuras alargadas crecidas mediante un mismo tratamiento a $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 horas, en el que tan sólo se ha modificado la atmósfera dinámica presente durante el proceso, empleando un flujo de argón (figura 4.3 a) o aire (figura 4.3 b), respectivamente.

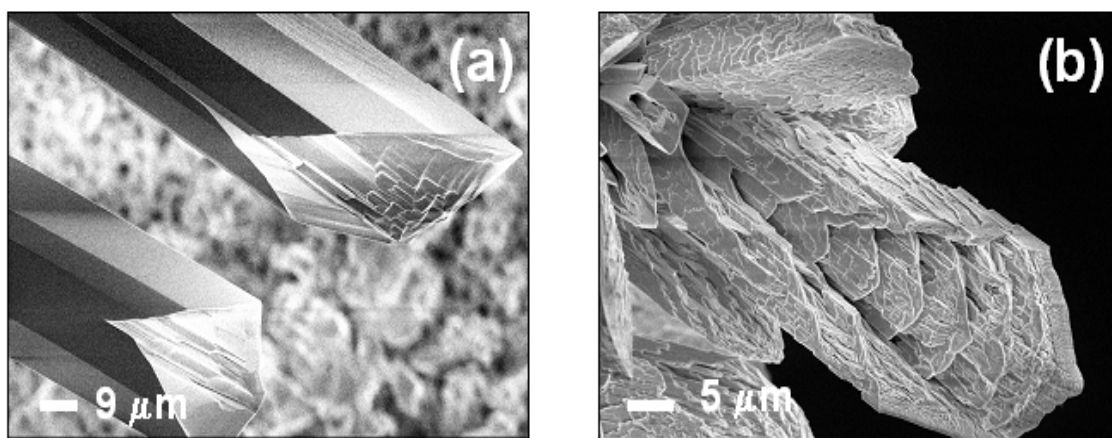


Figura 4.3. Imágenes de SEM adquiridas sobre muestras tratadas a $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ en presencia de un flujo de argón (a) y aire (b) respectivamente.

En las imágenes de la figura 4.3 se observa que las estructuras tubulares generadas mediante los tratamientos realizados en flujo de argón (figura 4.3 a) poseen superficies externas apreciablemente más lisas y uniformes que aquéllas crecidas en flujo de aire. La presencia de una atmósfera dinámica de aire durante el desarrollo del tratamiento provoca que las estructuras así crecidas aparezcan defectuosas e incompletas (figura 4.3 b), si bien mantienen la cristalización tipo rutilo y una apariencia alargada similar a las tratadas en argón. En la imagen de la figura 4.3 (b), se aprecia que las paredes que conforman estas estructuras presentan un aspecto poroso y escamado, debido a la elevada reactividad de la atmósfera de aire empleada, a diferencia de las superficies uniformes y continuas aparecidas en la figura 4.3 (a).

Al aparecer parcialmente incompletas las estructuras crecidas en flujo de aire, su análisis puede ofrecer información adicional que complete el estudio de las diferentes etapas involucradas en el proceso de crecimiento. En la figura 4.3 (b) se observa que las paredes laterales que conforman estas estructuras, se desarrollan mediante la sucesión de terrazas micrométricas, pudiendo generalizar este singular crecimiento escalonado a la mayoría de estructuras alargadas crecidas en flujo de aire, posiblemente incluso a aquéllas de apariencia más completa obtenidas en flujo de argón.

Por tanto, los resultados expuestos en este trabajo confirman el crecimiento de microestructuras alargadas sobre la superficie del óxido de estaño, empleando tanto atmósferas dinámicas de argón, como de aire. De este modo se demuestra que es la presencia de un flujo de gas la que determina el desarrollo de este singular crecimiento cristalino, sin importar el tipo de atmósfera utilizada, que tan sólo condiciona la morfología característica de las estructuras así crecidas.

- **Temperatura**

Si bien la presencia de un flujo de gas circulando sobre la superficie de la muestra es imprescindible para inducir el crecimiento cristalino, el uso de una temperatura adecuada es igualmente determinante. La morfología y propiedades de las estructuras crecidas en presencia de una atmósfera dinámica dependen en gran medida de la temperatura empleada durante el tratamiento, siendo éste uno de los parámetros más críticos en la consecución del crecimiento analizado.

El proceso de crecimiento requiere la utilización de temperaturas próximas a la de fusión del material de partida, de modo que se genere cierta cantidad de material en fase vapor, sin llegar a fundir la muestra inicial. En nuestro caso, la temperatura de fusión del SnO_2 es de $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹⁵⁹, debiendo utilizar por tanto temperaturas máximas inferiores. Con la intención de analizar las primeras etapas del proceso de formación y crecimiento de estructuras cristalinas alargadas, se han realizado diversos tratamientos en los que tan sólo se ha modificado la temperatura máxima alcanzada, manteniendo constantes el resto de parámetros. Por lo tanto, cada muestra analizada en este apartado ha sido tratada a una temperatura específica, durante 10 horas en presencia de un flujo de argón, partiendo en todos los casos de polvo de SnO_2 sin moler y empleando un ritmo de calentamiento inicial de $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto.

El estudio realizado sobre estas muestras, revela que los primeros indicios de crecimiento, no comienzan a evidenciarse hasta alcanzar temperaturas de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por

lo tanto se ha analizado la morfología de diversas muestras sinterizadas a temperaturas entre 1300 °C y 1500 °C, al ser esta última la máxima alcanzable mediante el horno empleado en el desarrollo de los tratamientos.

- Al alcanzar temperaturas de **1300 °C**, comienzan a aparecer las primeras e incipientes estructuras generadas mediante estos tratamientos desarrollados en presencia de un flujo de argón. Éstas se encuentran distribuidas sobre la superficie de la muestra, fundamentalmente en los bordes, si bien su presencia es aún muy escasa.

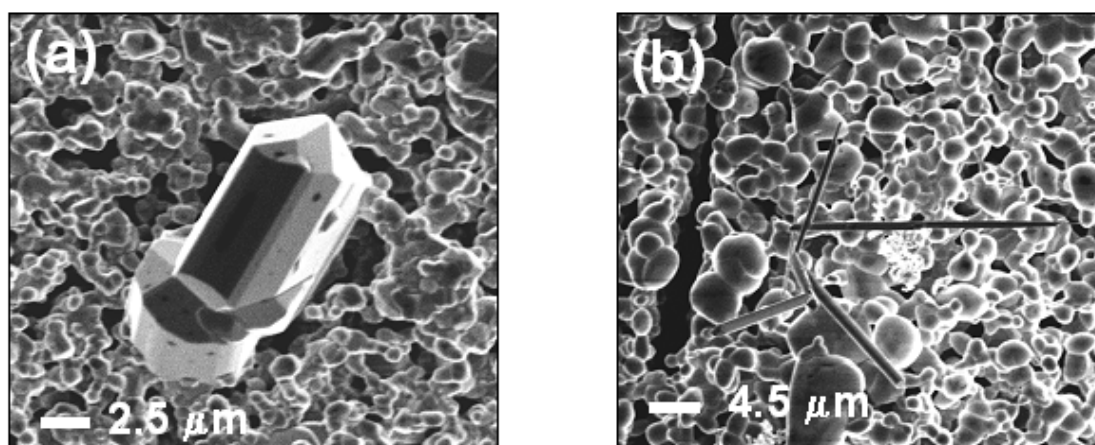


Figura 4.4. Imágenes de SEM adquiridas sobre la superficie de una muestra tratada durante 10 horas a 1300 °C en flujo de argón.

Entre las estructuras observadas sobre la superficie, se aprecian algunas, como las mostradas en la figura 4.4 (a), que presentan una apariencia poliédrica bien facetada de tamaño micrométrico, similar a las de mayor tamaño analizadas en el capítulo anterior (figura 3.5). Además, en ocasiones también aparecen estructuras alargadas de varias micras de longitud y cientos de nanómetros de anchura (figura 4.4 b). Estas dos nuevas estructuras, no observadas a temperaturas inferiores, representan los estados iniciales del proceso de crecimiento analizado en este capítulo. Sin embargo su presencia es aún muy escasa, apareciendo tan sólo ocasionalmente sobre la superficie de las muestras, que en general mantiene su aspecto granular original. Por lo tanto, la optimización del proceso de crecimiento requiere la utilización de temperaturas superiores a 1300 °C capaces de generar una mayor cantidad de material en fase vapor que depositar, originando así un crecimiento de estructuras más efectivo y numeroso.

- Al elevar la temperatura del tratamiento hasta **1350 °C** aumentan la diversidad, tamaño y número de estructuras crecidas sobre la superficie de la muestra. En comparación con los resultados previos obtenidos a 1300 °C, en esta ocasión la superficie de las muestras aparece cubierta de un gran número de estructuras alargadas de geometría bien definida y tamaños que abarcan desde los pocos nanómetros hasta los cientos de micras. Por tanto, esta temperatura de 1350 °C puede considerarse como la inicial a partir de la que comienza a desarrollarse de manera efectiva el proceso de crecimiento.

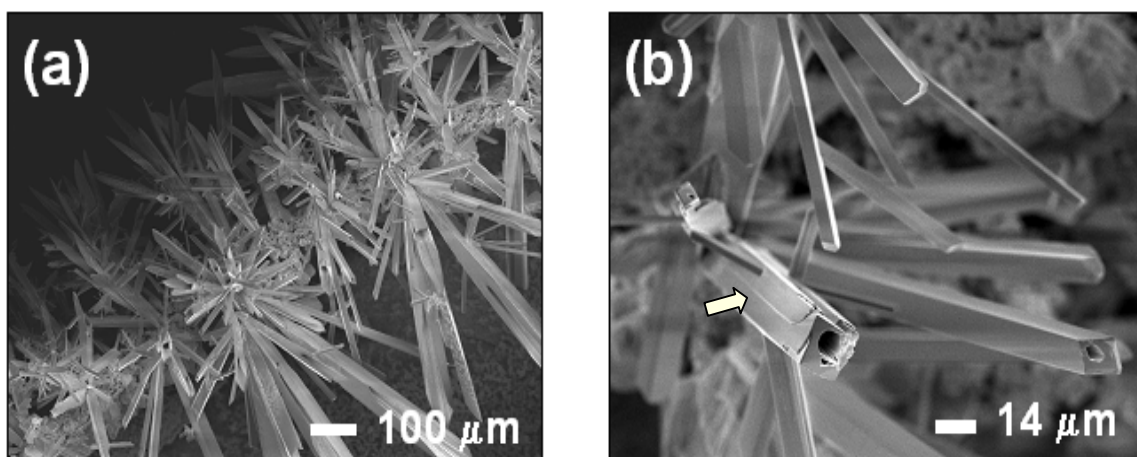


Figura 4.5. Imágenes de SEM de estructuras cristalinas alargadas generadas mediante tratamientos durante 10 horas a 1350 °C en flujo de argón.

En la figura 4.5 (a), se aprecia como en general las estructuras crecidas a esta temperatura se agrupan por decenas en torno a un origen común, a partir del que se desarrollan radialmente en forma de ramillete o estrella, llegando a alcanzar incluso tamaños milimétricos. Estas nuevas estructuras crecen fundamentalmente sobre los bordes de la pastilla tratada. Si bien la mayoría de las estructuras analizadas aparecen parcialmente huecas, en forma de tubos, igualmente se observan sobre la superficie otras de apariencia más completa en forma de varillas (figura 4.5 b). Ambas estructuras presentan secciones cuadradas o rectangulares, como corresponde a la cristalización tipo rutilo característica de la fase tetragonal del SnO_2 .

Un análisis detallado de las caras laterales que conforman las estructuras tubulares mostradas en la figura 4.5 (b), revela ocasionalmente una apariencia escalonada aún en desarrollo, compuesta por terrazas planas rectangulares (marcadas

con una flecha). Además, el tamaño de la oquedad que presentan algunas de estas estructuras varía atendiendo al estado de evolución del tubo analizado.

Si bien en las imágenes de la figura anterior se observan estructuras alargadas micrométricas en forma de varillas y tubos, durante el tratamiento a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ también se generan sobre la superficie otras estructuras de apariencia similar, pero dimensiones más reducidas, como las mostradas en la siguiente figura.

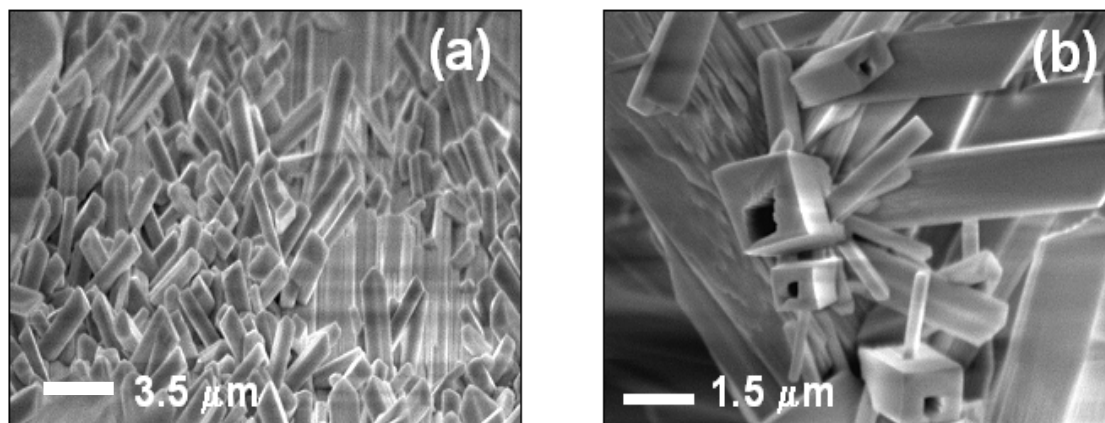


Figura 4.6. Imágenes de SEM de estructuras submicrométricas en forma de varillas (a) y tubos (b), crecidas mediante tratamientos a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ en flujo argón.

En esta ocasión, las varillas presentan longitudes generalmente inferiores a 4 micras, con secciones cuadradas o rectangulares de cientos de nanómetros de lado. En la figura 4.6 (a), se aprecia como estas estructuras en forma de varillas se disponen en grandes concentraciones, presentando tamaños muy homogéneos. En ocasiones, algunas de estas varillas aparecen parcialmente huecas, mostrando de nuevo una apariencia tubular (figura 4.6 b). Las aristas que conforman la sección cuadrada de estas estructuras huecas no suelen superar longitudes de 1 micra, mientras que las pequeñas oquedades observadas en su interior poseen dimensiones submicrométricas.

Las diversas condiciones de crecimiento que se suceden sobre la superficie de la muestra durante el desarrollo de los tratamientos, condicionan y determinan la morfología de las estructuras resultantes. Si bien, por lo general estos tratamientos desarrollados a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ favorecen el crecimiento de estructuras alargadas en forma de

varillas y tubos con tamaños muy diversos, en ocasiones también aparecen estructuras de apariencia más compleja y desordenada.

- Al desarrollar los tratamientos en flujo de argón a una temperatura de **1400 °C** aumenta el número de nano- y microestructuras alargadas, que en esta ocasión cubren completamente la superficie de la muestra así tratada. Aun así, los límites de la pastilla continúan mostrando una mayor concentración de estructuras, debido a la menor oposición al crecimiento que presentan estas zonas. A esta temperatura, crecen sobre la superficie un gran número de estructuras con una apariencia similar a las observadas en las anteriores muestras tratadas a 1350 °C.

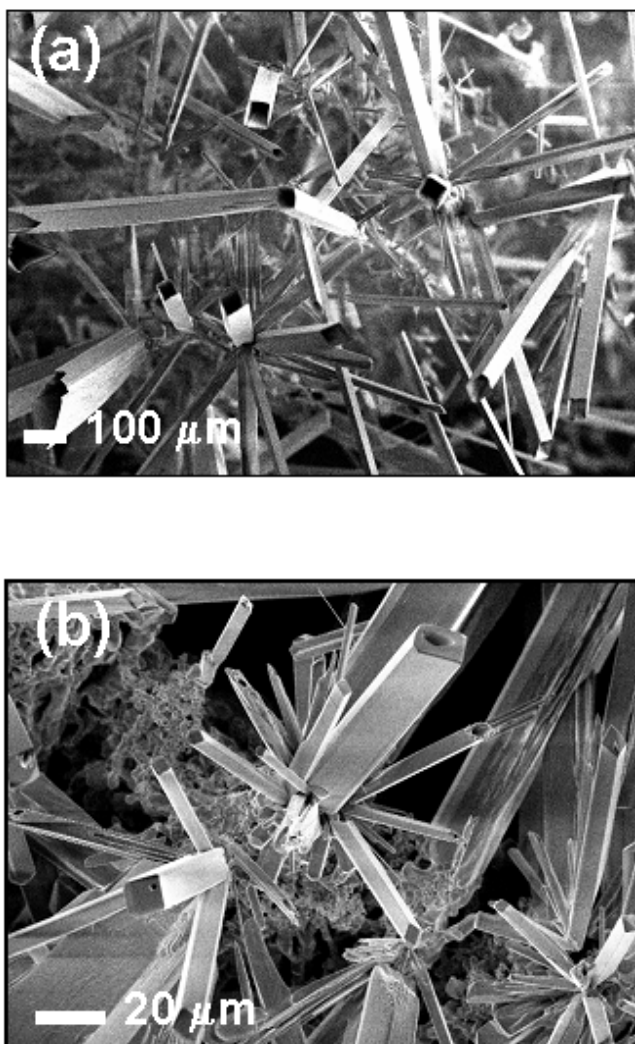


Figura 4.7. Imágenes de SEM de estructuras tubulares poliédricas crecidas mediante tratamientos en flujo de argón desarrollados durante 10 horas a 1400 °C.

Sin embargo, en esta ocasión la mayor parte de las estructuras crecidas sobre la superficie a 1400 °C aparecen huecas, en forma de tubos, con muy diversas apariencias y tamaños que abarcan desde los nanómetros hasta los cientos de micras. Algunos de ellos llegan incluso a alcanzar longitudes milimétricas, lo que los hace visibles a simple vista. En las imágenes de la figura 4.7 se observan algunas de las estructuras tubulares crecidas mediante tratamientos desarrollados a 1400 °C durante 10 horas en flujo de argón.

Los tubos analizados presentan una apariencia poliédrica bien definida, con una sección cuadrada o rectangular de varias micras de longitud y caras laterales lisas y uniformes. La relación media entre su dimensión transversal y su longitud es de 1:15. Estas características estructuras tubulares no siempre aparecen constituidas por paredes delgadas y amplias oquedades internas, como es el caso de las mostradas en la figura 4.7 (a), sino que en ocasiones su interior se encuentra parcialmente completo, generando así una singular disposición interna cilíndrica de tamaño variable (figura 4.7 b). Por tanto, parece existir un proceso asociado de crecimiento y evolución, durante el que el interior de estas estructuras tubulares se completa progresivamente, rellenando así las oquedades de forma gradual.

Sin embargo, no todas las estructuras tubulares crecidas mediante este método alcanzan tamaños micrométricos tan elevados como los mostrados en la figura 4.7, sino que igualmente se observan sobre la superficie analizada pequeños tubos de apariencia similar, pero dimensiones más reducidas, como los mostrados en la figura 4.8.

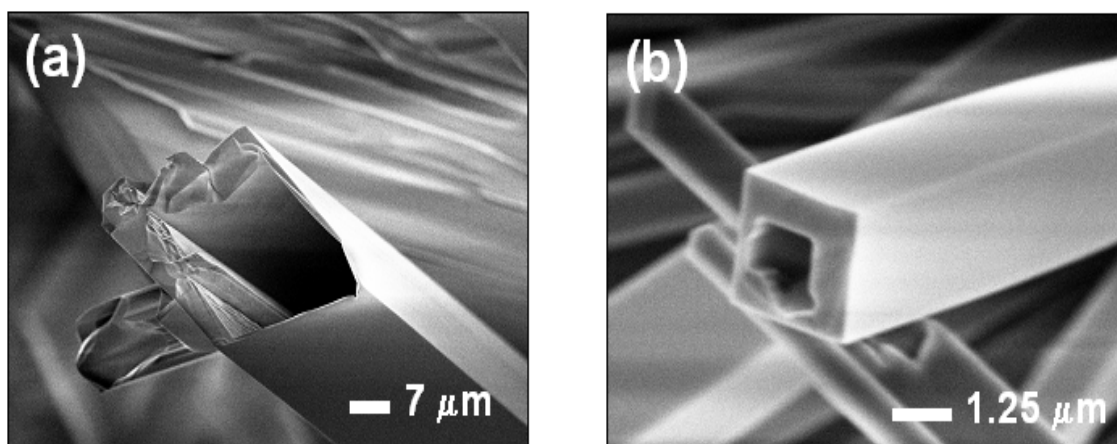


Figura 4.8. Imágenes de SEM de microtubos de diferentes tamaños, generados mediante tratamientos a 1400 °C en flujo de argón.

Independientemente de su tamaño, las estructuras tubulares analizadas presentan una sección geométrica, por lo general rectangular y unas paredes laterales uniformes y bien definidas. Habitualmente la superficie externa de las caras laterales de estos tubos aparece completa y sin defectos aparentes o discontinuidades significativas en su estructura, al menos de un tamaño distinguible mediante la técnica SEM empleada. Esta disposición se observa de manera más evidente en los microtubos mostrados en las imágenes de la figura 4.9. El espesor medio de las caras laterales que conforman estas estructuras, es inferior a una micra. En esta ocasión, a diferencia de las estructuras crecidas a menor temperatura, la superficie externa de las caras laterales no suele presentar una disposición escalonada, sino que aparece lisa y uniforme como corresponde a un estado de evolución más avanzado.

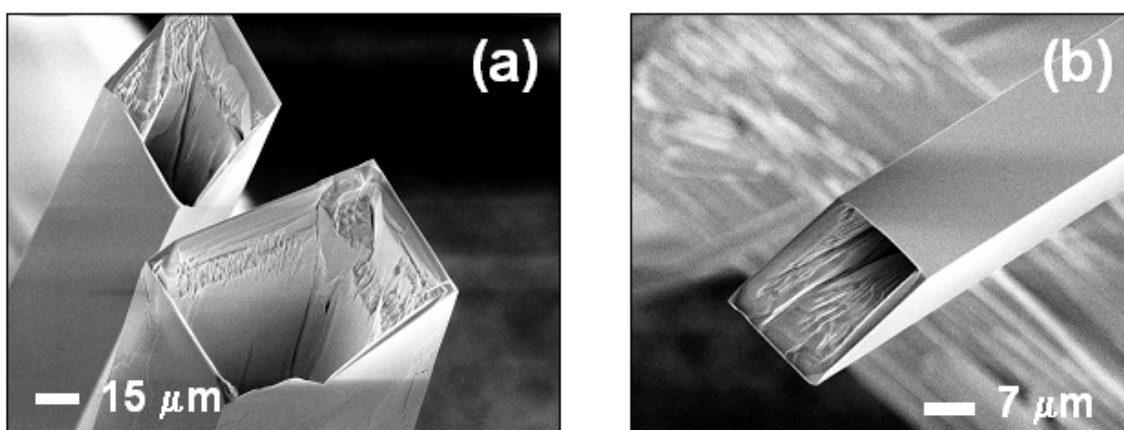


Figura 4.9. Imágenes de SEM de microtubos crecidos mediante tratamientos desarrollados en flujo de argón a 1400 °C.

La orientación que presentan las estructuras tubulares analizadas en la figura anterior, facilita el estudio de su interior que aparece rugoso y discontinuo. A diferencia del exterior, la superficie interna de las caras laterales de los microtubos presenta generalmente una característica morfología de compleja apariencia. Del pormenorizado estudio realizado sobre múltiples muestras se deducen dos comportamientos genéricos aparecidos en el interior de los tubos analizados. Estas dos disposiciones internas representativas se observan con claridad en los tubos de sección rectangular micrométrica mostrados en la figura 4.10.

En ocasiones aparece un interior nanoestructurado, compuesto por pequeñas estructuras alargadas ordenadas, con forma de hilos o agujas (figura 4.10 a). Estas

nanoestructuras aciculares observadas en el interior de los microtubos, poseen longitudes de varias micras, mientras que su grosor no rebasa los 200 nm. Por lo tanto, en esta ocasión se desarrolla en el interior de los tubos un crecimiento ordenado unidimensional y anisótropo, siguiendo la dirección marcada por las caras laterales que los definen.

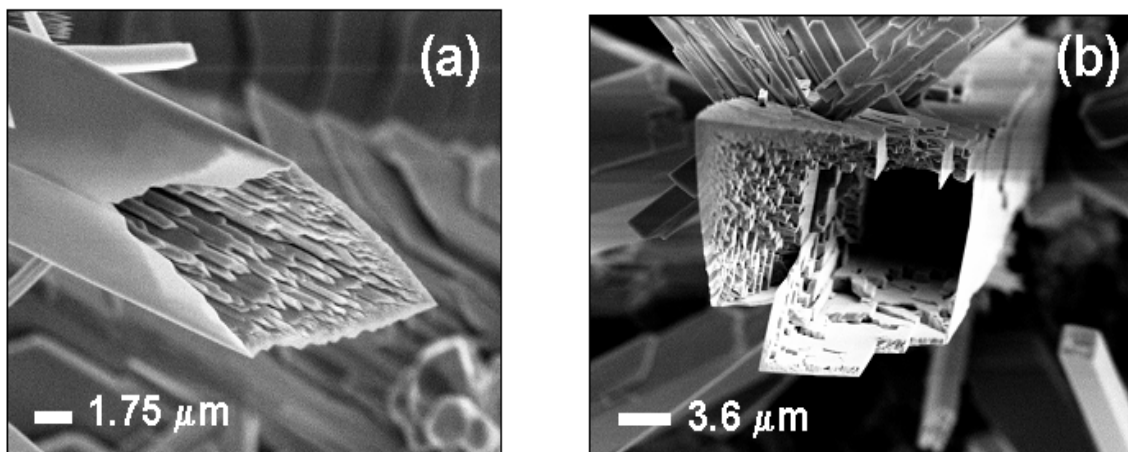


Figura 4.10. Imágenes de SEM de las disposiciones en forma de nanoagujas (a) y nanoescalones (b), aparecidas en el interior de los microtubos crecidos a 1400 °C en flujo de argón.

Sin embargo otros tubos, como los mostrados en la imagen de la figura 4.10 (b), presentan una compleja estructura interna escalonada, donde se aprecia el modo en que se rellenan desde el interior mediante la adición de sucesivas capas apiladas. Estos escalones poseen alturas medias inferiores a los 100 nm y se extienden longitudinalmente hasta completar la pared interna de los microtubos. Ya se observó anteriormente un crecimiento escalonado similar, en el interior de las defectuosas estructuras crecidas en flujo de aire empleando estas mismas condiciones de temperatura y tiempo (figura 4.3 b). Un estudio detallado de las nanoestructuras aparecidas en el interior de algunos de los tubos analizados, refleja como en ocasiones se distinguen estructuras filiformes en los bordes de algunos escalones (figura 4.9 a). De este modo las nanoagujas podrían aparecer en una etapa inicial, para unirse después conformando las terrazas que integran la apariencia escalonada. Sin embargo este crecimiento diferenciado también podría deberse a una característica distribución de defectos que propicie una u otra disposición. Las diferencias entre el interior

nanoestructurado en evolución y el exterior completo y uniforme de estos tubos micrométricos, darán lugar a propiedades físicas diferenciadas en función de la superficie analizada.

Hasta ahora, se ha comprobado experimentalmente como los tratamientos desarrollados a 1400 °C, generan fundamentalmente el crecimiento de estructuras tubulares. Sin embargo, igualmente aparecen sobre la superficie, aunque en menor concentración, diversas estructuras en forma de microvarillas y microláminas cuya apariencia y morfología dependerán de las diferentes condiciones de crecimiento sucedidas durante el desarrollo del tratamiento.

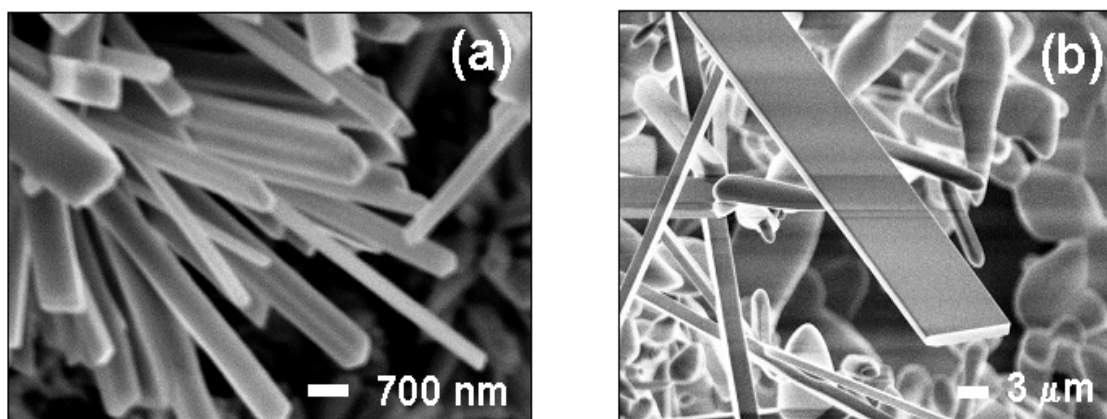


Figura 4.11. Imágenes de SEM de estructuras en forma de microvarillas (a) y microlámina (b) crecidas mediante tratamientos a 1400 °C en flujo de argón.

En la figura 4.11 (a) se aprecia una elevada concentración de estructuras alargadas en forma de varillas. Éstas mantienen nuevamente una sección cuadrada, pero aparecen completas, sin oquedades internas, alcanzando longitudes de varias micras y dimensiones transversales en ocasiones inferiores a los 200 nm. Por otro lado, en la figura 4.11 (b) aparece una estructura alargada en forma de microlámina, lisa y sin defectos aparentes, con un grosor aproximado inferior a 1 micra. Su estructura recuerda a las caras laterales de los tubos de sección cuadrada estudiados anteriormente.

Sin embargo, mediante estos tratamientos, igualmente se generan complejas estructuras orientadas, ramificadas o apiladas, en función de las diferentes condiciones de crecimiento y estructura de defectos presentes en la superficie durante el desarrollo del proceso de crecimiento. Estas estructuras aparecen en menor concentración que los

característicos microtubos, sin embargo su estudio puede resultar significativo. Así, en algunas zonas se aprecia con claridad como las estructuras micrométricas así crecidas se orientan según direcciones concretas. La imagen de SEM de la figura 4.12 (a) muestra un conjunto de estructuras apiladas ordenadas, en la que se aprecian dos orientaciones dominantes perpendiculares claramente diferenciadas. Por otro lado, en la figura 4.12 (b) se aprecia como en ocasiones crecen tubos y varillas secundarios de menor tamaño, a partir de las caras laterales que conforman las estructuras iniciales precursoras. Estas nuevas microestructuras secundarias crecen a modo de ramas y en gran densidad, alcanzando en ocasiones dimensiones similares a las del tubo precursor.

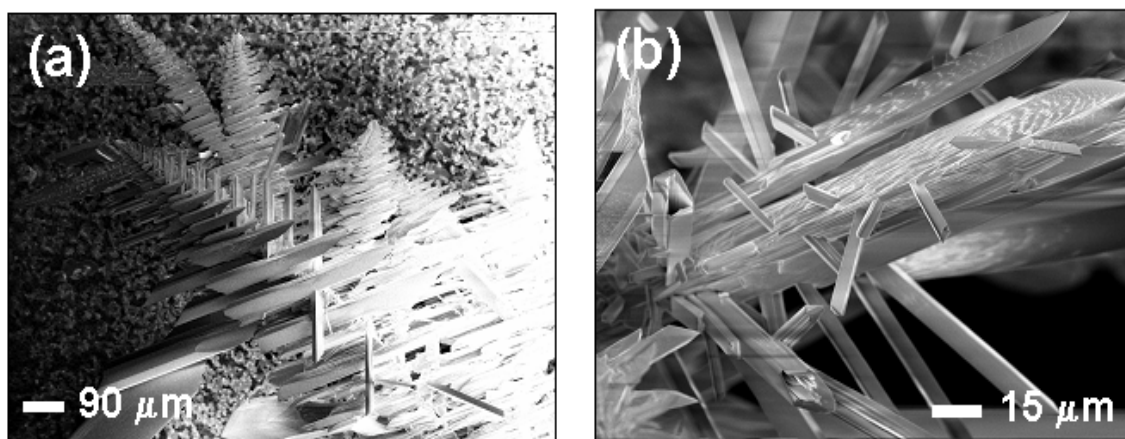


Figura 4.12. Imágenes de SEM de diversas estructuras orientadas (a) y ramificadas (b) generadas mediante tratamientos a 1400 °C en flujo de argón.

- Temperaturas de **1500 °C** igualmente generan el crecimiento de estructuras alargadas bien definidas sobre la superficie de las muestras analizadas. Estas estructuras alcanzan dimensiones longitudinales muy elevadas, rebasando en ocasiones la escala milimétrica, mientras que sus secciones geométricas no superan las decenas de micras. Las estructuras crecidas mediante estos tratamientos aparecen en mayor concentración que en las etapas anteriores desarrolladas a menor temperatura, cubriendo toda la superficie de la muestra (figura 4.2.b). Sin embargo, en esta ocasión predominan fundamentalmente las microvarillas, desapareciendo parcialmente las estructuras tubulares dominantes a temperaturas inferiores. Estas microvarillas presentan una

apariencia completa y uniforme, manteniendo en todo caso la característica sección rectangular.

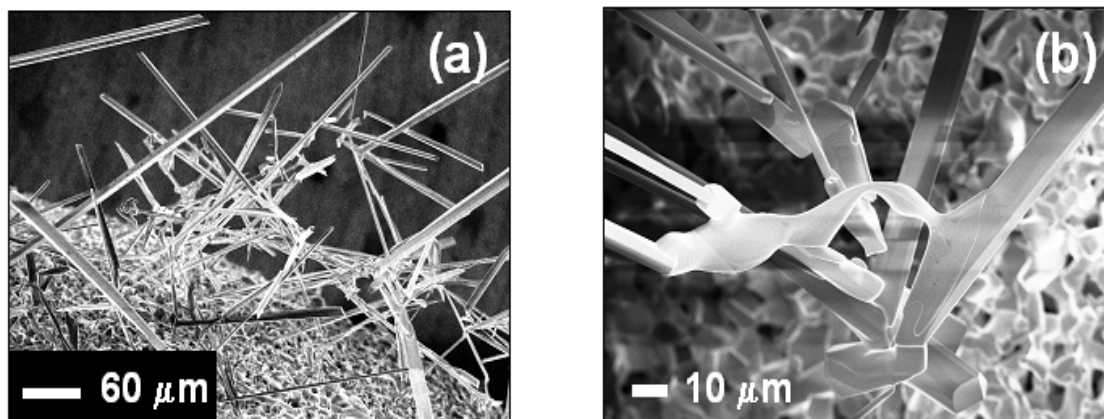


Figura 4.13. Imágenes de SEM de microvarillas crecidas mediante tratamientos en flujo de Ar a 1500 °C (a) mostrando un detalle de la base sobre la que se desarrollan (b)

En la imagen de la figura 4.13 (a) se aprecia como estas estructuras alargadas se disponen sobre la superficie de manera intrincada, mostrando una apariencia enmarañada en forma de red, sin una clara orientación dominante. Al estudiar en detalle la base sobre la que se desarrollan las microvarillas, se aprecia como éstas se disponen aleatoriamente sobre las caras de estructuras poliédricas de gran tamaño (figura 4.13 b).

En las siguientes imágenes se analizan en detalle las caras laterales de algunas de estas microvarillas. La figura 4.14 (a) muestra una microvarilla que alcanza una longitud de decenas de micras, manteniendo una sección de 3.5 micras de lado. Sus caras laterales se encuentran completamente formadas y bien definidas, mostrando una apariencia lisa y uniforme.

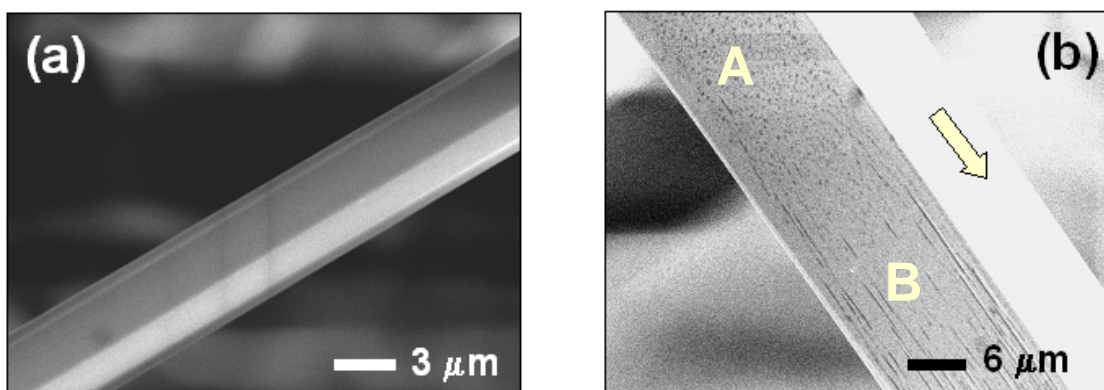


Figura 4.14. Imágenes de SEM mostrando un detalle de las caras laterales de algunas de las microvarillas observadas en la imagen de la figura 4.13 (a).

Sin embargo, las caras laterales que definen estas estructuras alargadas no siempre aparecen completamente desarrolladas y homogéneas, sino que en ocasiones pueden discernirse sobre su superficie defectos estructurales aparecidos durante el proceso de crecimiento. En la figura 4.14 (b) se observa que mientras las regiones intermedias o cercanas a la base de la microvarilla aparecen porosas (A), en las más cercanas al ápice (B) se observan estrías paralelas que siguen la dirección de crecimiento de la varilla, marcada en la imagen con una flecha. Como bien se aprecia en esta imagen, la concentración en la que aparecen estas estrías aumenta a medida que se aproximan al extremo final de la varilla analizada

Si bien se ha demostrado experimentalmente que las microvarillas son las estructuras dominantes a estas temperaturas, un análisis más exhaustivo refleja como en ocasiones éstas aparecen parcialmente huecas, con cavidades internas de sección variable en función del estado de evolución del proceso de crecimiento. En las sucesivas imágenes que conforman la figura 4.15 se muestran cuatro microvarillas representativas de las diferentes etapas del proceso mediante el que se completa progresivamente la oquedad interna preliminar. En una primera etapa (figura 4.15 a), el interior de estas estructuras de paredes gruesas, presenta una apariencia rayada donde se distinguen estructuras alargadas que recuerdan a los nanohilos observados en el interior de los tubos a 1400 °C. En la imagen de la figura 4.15 (b) se aprecia la disposición interna escalonada, representativa de una etapa intermedia en la que la cavidad inicial parece estar completándose. Estos escalones de alturas submicrométricas, se desarrollan siguiendo la dirección de crecimiento de la estructura analizada, completando gradualmente su superficie interna y cerrando así la oquedad inicial. En el caso de la imagen de la figura 4.15 (c), el interior aparece casi completo, tan sólo algunos agujeros nanométricos distribuidos sobre la superficie denotan que el proceso aún se halla en desarrollo. Al analizar detalladamente esta última superficie, se observa que aparece porosa. Además, la región de las caras laterales próxima a esta superficie final de las varillas, se encuentra visiblemente rayada, mostrando un conjunto ordenado de estrías paralelas equiespaciadas con espesores medios aproximados de 100 nm. Una vez completas, estas estructuras muestran una apariencia compacta, morfológicamente homogénea y uniforme, donde en ocasiones el ápice presenta una morfología poliédrica, como se observa en la varilla de la figura 4.15 (d).

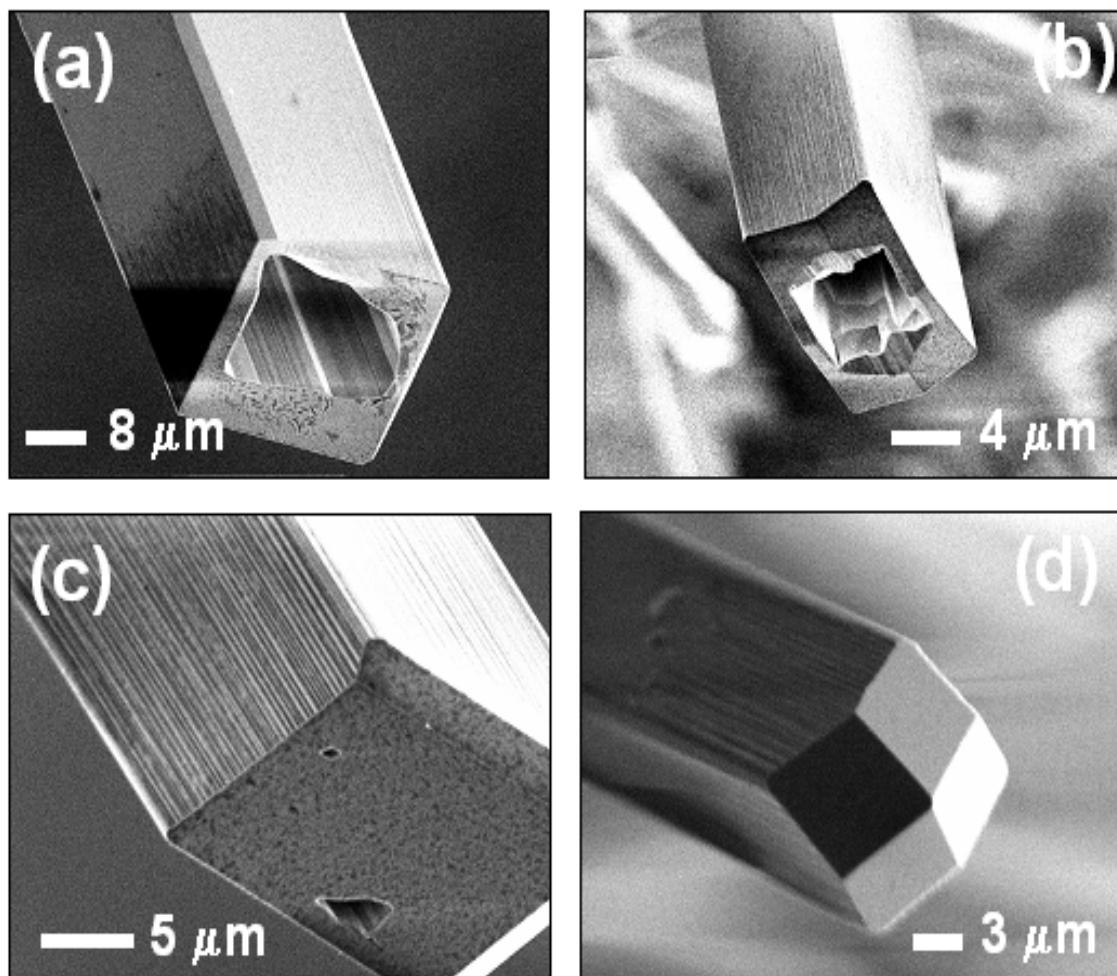


Figura 4.15. Imágenes de SEM adquiridas sobre microvarillas crecidas mediante tratamientos en flujo de argón a 1500 °C, mostrando las sucesivas etapas mediante las que éstas se van completando.

- **Tiempo**

Una vez generadas estructuras alargadas a una determinada temperatura, el tamaño y la concentración en que éstas aparecen pueden aumentar considerablemente prolongando el tiempo durante el que se desarrolla el tratamiento. La evolución del proceso de crecimiento igualmente genera diferentes y características morfologías. Con el fin de estudiar tan sólo los efectos que provoca la variación del tiempo durante el que se prolonga el tratamiento, se han sinterizado diversas muestras en flujo de argón, partiendo de polvo sin moler. Se ha empleado una temperatura de 1400 °C, al ser ésta la

más eficaz en la generación de estructuras tubulares. De este modo se han realizado tratamientos durante 2.5, 10 y 15 horas.

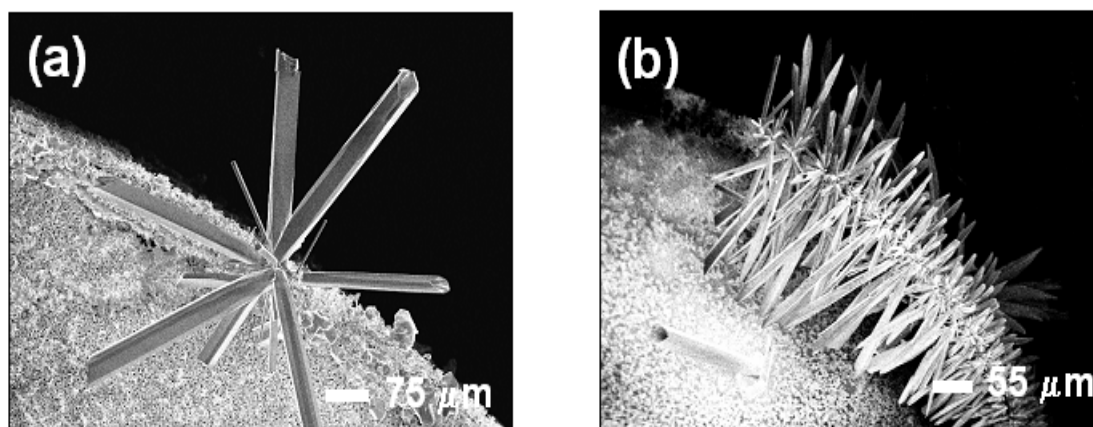


Figura 4.16. Imágenes de SEM adquiridas sobre muestras tratadas a 1400 °C en flujo de argón, durante 2.5 h (a) y 10 horas (b).

En las imágenes de la figura 4.16 (a) se observa como los tratamientos cortos de 2.5 horas provocan la aparición esporádica de estructuras alargadas. Éstas aparecen fundamentalmente en los bordes de las pastillas, de manera aislada y con dimensiones no muy elevadas. Sin embargo, al prolongar el tiempo durante el que se desarrolla el tratamiento, se evapora y deposita una mayor cantidad de material, dando lugar a un creciente número de estructuras, como las mostradas en la figura 4.16 (b), que en esta ocasión aparecen más completas y generalmente de mayor tamaño. Al desarrollar los tratamientos durante 15 horas, las estructuras tubulares continúan creciendo, generando morfologías complejas y de gran tamaño que en ocasiones provocan la fractura de las paredes de los tubos precursores.

Finalmente, al observar como el tiempo durante el que se prolongan los tratamientos condiciona la concentración y dimensiones de las estructuras resultantes, se decidió aumentar el tiempo durante el que se desarrolló el tratamiento inicial a 1300 °C, que demostró ser la temperatura a la que comenzaban a evidenciarse las primeras etapas de crecimiento, a un nivel aún muy débil (figura 4.4). Por lo tanto se ha repetido este tratamiento, pero prolongándolo durante 20 horas, para analizar la evolución de las primeras etapas del proceso de crecimiento. En la siguiente imagen (figura 4.17 a) se observa que este tratamiento más extenso provoca que la mayoría de los granos que

conformaban la superficie inicial de las muestras tratadas durante 10 horas a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ evolucionen hacia una apariencia poliédrica, con dimensiones entre 300 nm y 3 micras y caras laterales bien definidas. Estas pequeñas estructuras geométricas que conforman la superficie de la muestra podrían actuar como centros de crecimiento sobre los que se desarrollarían las posteriores estructuras alargadas. Inicialmente, las muestras tratadas durante 10 horas también mostraban este particular tipo de estructuras facetadas, pero distribuidas sobre la superficie de un modo más esporádico (figura 4.4 a).

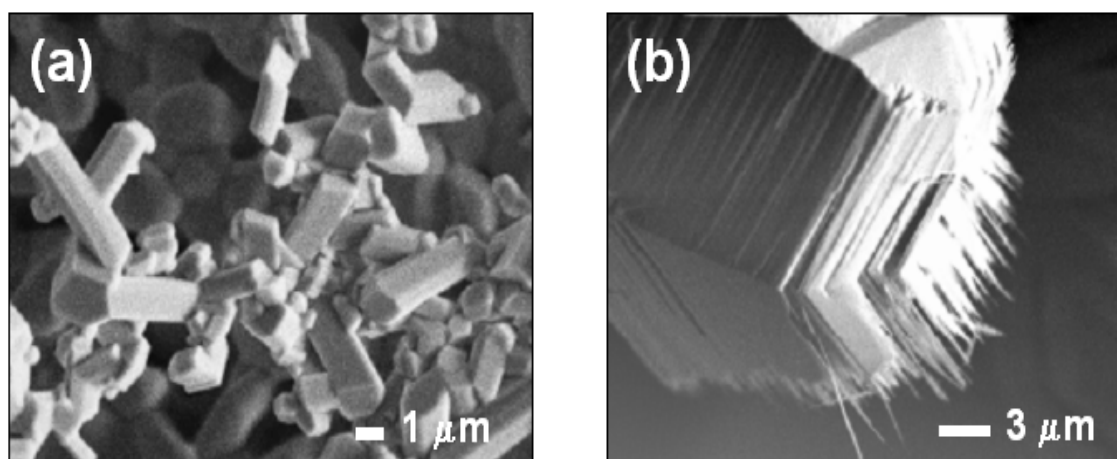


Figura 4.17. Imágenes de SEM de estructuras aparecidas mediante tratamientos desarrollados a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 horas en flujo de argón.

No obstante, lo más destacable de este tratamiento sucede en las estructuras de mayor tamaño que comienzan a crecer sobre la superficie de la muestra. En las imágenes de la figura 4.17 (b) se aprecia con claridad como las superficies de estas estructuras en evolución se componen de hilos o agujas nanométricas que recuerdan a las observadas anteriormente en el interior de algunos microtubos crecidos a $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas estructuras filiformes de apariencia acicular que conforman las superficies analizadas, poseen longitudes de hasta 10 micras, si bien sus dimensiones transversales no superan los 100 nm (relación 1:100). En la imagen de la figura 4.18 (a), se observa como en ocasiones estas nanoagujas se unen progresivamente conformando estructuras mayores de apariencia planar, que corresponderían a las primeras etapas de desarrollo de las caras laterales de posteriores estructuras poliédricas. Por tanto el crecimiento mediante nanoestructuras filiformes domina estas primera etapas del proceso mediante el cual se desarrollan las caras laterales de las estructuras alargadas.

En ocasiones, algunas de estas estructuras aparecen más evolucionadas, comenzando a recordar las etapas iniciales de formación de microtubos. En la imagen de la figura 4.18 (b) se observa como comienzan a desarrollarse las caras laterales de una incipiente estructura tubular. Sin embargo su interior aún aparece visiblemente nanoestructurado, como corresponde a los primeros estados de crecimiento de estas estructuras.

Por tanto, prolongando el tiempo durante el que se desarrollan los tratamientos se consigue completar gradualmente el proceso de crecimiento y desarrollo estructural.

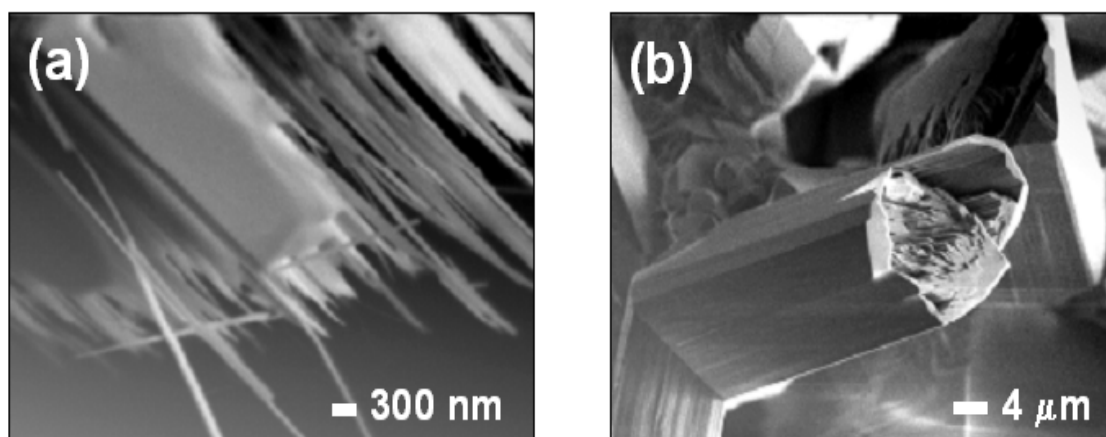


Figura 4.18. Imágenes de SEM mostrando un detalle de las nanoestructuras (a) y las incipientes estructuras tubulares (b) generadas a 1300 °C durante 20 h en flujo de Ar.

- **Molido**

En esta ocasión se han fabricado pastillas a partir de polvo molido durante 100 horas, para comprobar los posibles efectos que el molido inicial genera sobre las estructuras crecidas mediante este proceso de síntesis. Éstas han sido sinterizadas durante 10 horas a 1400 °C en flujo de argón. En el capítulo anterior se observó como el molido genera una reducción y homogeneización del tamaño de grano del polvo inicial, a la vez que provoca la creación de nuevos defectos. Como se observa en las imágenes de la figura 4.19 (a), al realizar los tratamientos partiendo de polvo molido, se consiguen estructuras morfológicamente muy similares a las crecidas a partir de polvo sin moler. Nuevamente aparecen en mayor proporción microtubos, observándose además ocasionalmente varillas y estructuras más complejas. Sin embargo utilizando

inicialmente polvo molido se alcanza una mayor homogeneidad en la disposición y apariencia final de las estructuras.

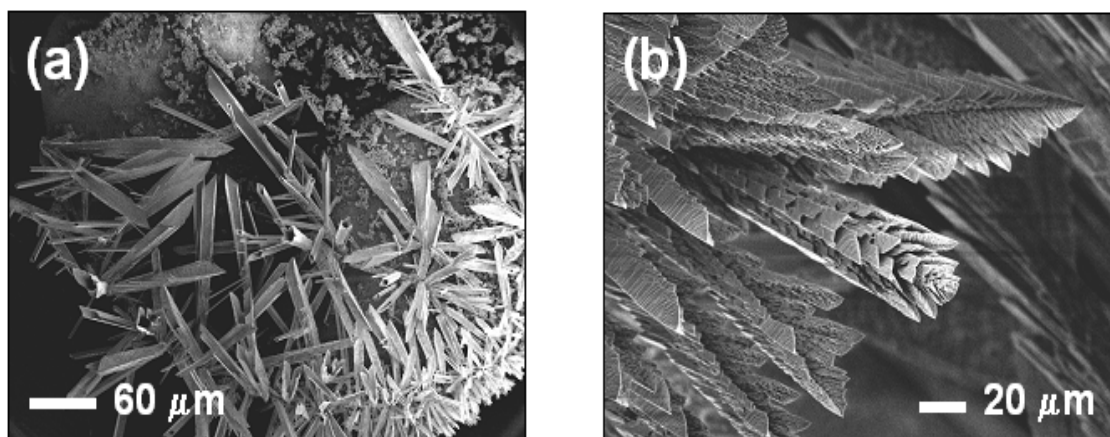


Figura 4.19. Imágenes de SEM adquiridas sobre la superficies de muestras tratadas a $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ en flujo de argón, sinterizadas a partir de polvo molido 100 horas.

Mediante estos tratamientos a partir de polvo molido se generan además estructuras más complejas como las mostradas en la figura 4.19 (b). En esta ocasión se aprecia un crecimiento alargado y concéntrico compuesto por pequeñas placas orientadas dispuestas escalonadamente, no observado en las anteriores muestras crecidas a partir de polvo sin moler.

4.2.2. Tratamientos dobles

Con el fin de analizar en profundidad los procesos que generan y controlan el crecimiento de nano- y microestructuras alargadas de SnO_2 , se han desarrollado tratamientos más complejos compuestos por dos ciclos térmicos consecutivos. Mediante estos tratamientos que denominamos “tratamientos dobles”, se pretenden investigar los sucesivos estados de evolución (etapa inicial, intermedia y final) involucrados en el proceso de crecimiento analizado. De igual modo se investiga como influye la presencia de un sustrato inicial orientado, sobre la morfología y propiedades de las estructuras cristalinas posteriormente crecidas sobre su superficie. Por lo tanto, se han llevado a

cabo tres tipos de tratamientos dobles con los que se han generado las diferentes muestras descritas a continuación:

- *Muestra TD 1* : Interior de M0-1500(10h)-Aire + 1350 (4h)- Ar fl
- *Muestra TD 2* : M0-1400(2h)-Ar fl + 1400(5h) Ar fl
- *Muestra TD 3* : M0-1400(10h)-Ar fl + 1400(5h) Ar fl

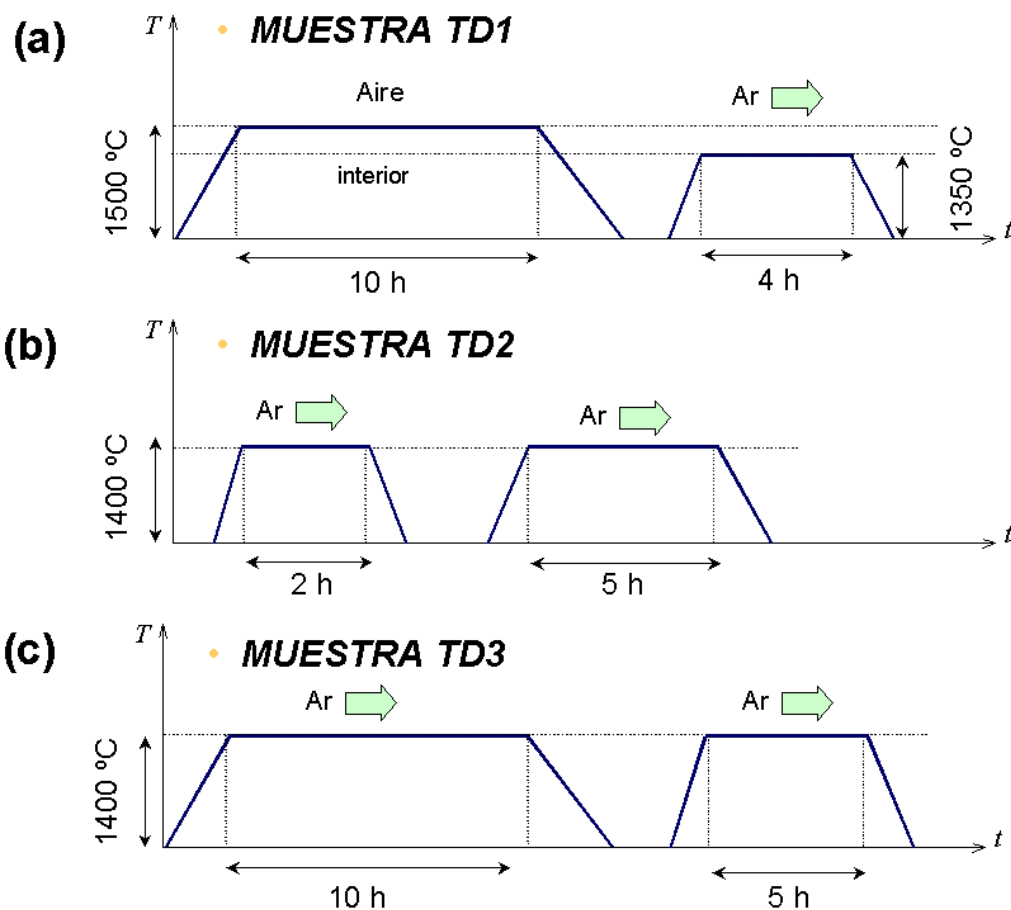


Figura 4.20. Esquema de los diferentes tratamientos dobles con los que se han generado las muestras TD1 (a), TD2 (b) y TD3 (c).

- **MUESTRA TD 1**

En este primer caso, se han modificado las condiciones iniciales del proceso, analizando si la utilización de un sustrato inicial orientado condiciona el posterior crecimiento cristalino, así como la morfología y disposición final de las estructuras resultantes. Para ello, se han escogido como sustratos las caras laterales de los cristales

de gran tamaño crecidos en el interior de las muestras tratadas a elevada temperatura, analizadas en el capítulo 3 (figura 3.5).

Por lo tanto, en una primera etapa se han sinterizado pastillas a partir de polvo de SnO_2 sin moler, a 1500 °C durante 10 horas en presencia de atmósferas estáticas de aire. Estas muestras se cortaron dejando a la superficie los cristales facetados de gran tamaño aparecidos en su interior, que servirán de base para desarrollar el segundo ciclo del tratamiento. Este segundo paso se ha realizado a 1350 °C y en presencia de un flujo de argón, con el objetivo de generar el crecimiento de estructuras alargadas. Sin embargo, se ha prolongándolo tan sólo durante 4 horas, para analizar fundamentalmente los estados iniciales del proceso de deposición y desarrollo estructural.

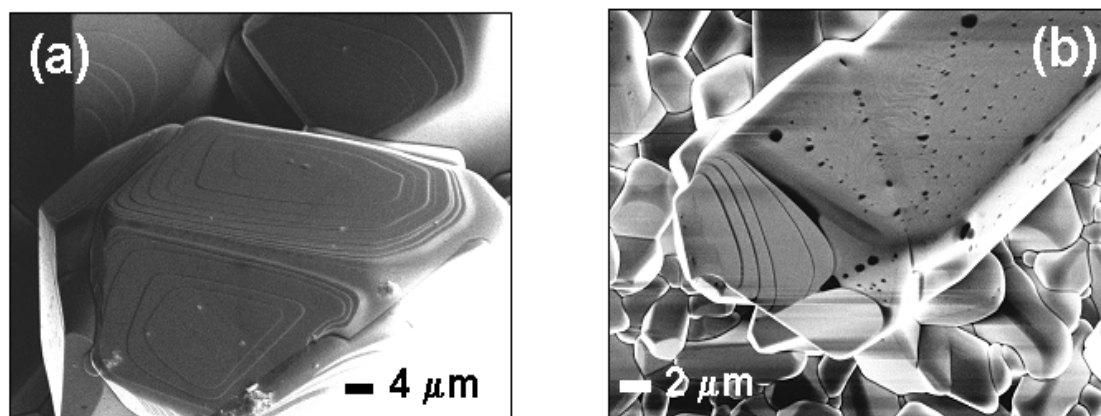


Figura 4.21. Imágenes de SEM mostrando la evolución de las superficies precursoras mediante el tratamiento doble TD 1.

En las imágenes de la figura 4.21 se aprecia como los cristales crecidos durante la etapa inicial comienzan a cubrirse progresivamente con el material depositado durante el segundo ciclo del tratamiento. En esta ocasión el material evaporado durante este segundo ciclo a 1350 °C en flujo de argón, encuentra un sustrato sobre el que depositarse plano y homogéneo, con una orientación cristalográfica bien definida. El crecimiento se desarrolla mediante la adición de sucesivas capas de material depositado, generando estructuras escalonadas compuestas por terrazas de espesores medios inferiores a 100 nm, que se extienden gradualmente hasta cubrir completamente las superficies micrométricas de las estructuras cristalinas precursoras, que en esta ocasión actúan como sustratos.

Por lo general las capas de material depositado presentan límites redondeados, si bien en ocasiones su avance se frena o modifica al interaccionar con otras capas en desarrollo o algún tipo de defectos aparecidos durante el proceso de crecimiento, provocando así estructuras tan diversas como las mostradas en las imágenes de la figura 4.22. Estas complejas estructuras se hallan compuestas por hasta 40 escalones apilados, de espesores medios submicrométricos.

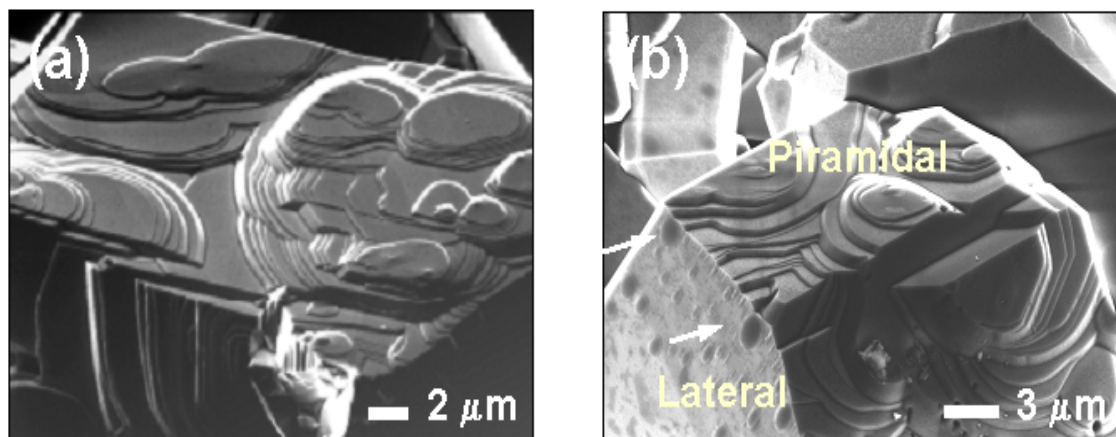


Figura 4.22. Superficies escalonadas generadas mediante tratamientos dobles TDI, donde se aprecian diferencias entre las caras laterales y piramidales (b).

En la imagen de la figura 4.22 (b) se observa como la orientación de las caras-sustrato precursoras, condiciona la evolución posterior del material depositado. Así, mientras en las caras *laterales* (marcadas en la figura) se genera una apariencia compacta y rugosa, en las *piramidales* aparece habitualmente una característica disposición escalonada. De este modo las caras laterales se desarrollan uniformemente, presentando su superficie una morfología débilmente rugosa donde destacan pequeñas protuberancias micrométricas ovaladas parcialmente alineadas (marcadas con flechas en la figura 4.22 b). Por su parte las caras piramidales presentan un característico crecimiento escalonado, donde aun cuando no se ha completado una capa inicial, comienza a depositarse otra segunda sobre ella. De este modo, atendiendo a las diferentes orientaciones de los sustratos precursores, junto a la cinética de crecimiento diferenciada, el material depositado presenta una variada morfología resultante.

En ocasiones también se observan nuevas estructuras en evolución, donde las caras laterales comienzan a desarrollarse verticalmente, mientras que el interior se

completa de modo escalonado. El hecho de que las caras laterales se desarrollen con una mayor velocidad que las piramidales, podría ser el origen del crecimiento tubular. El estudio de estas estructuras puede ofrecer información complementaria que ayude a comprender el mecanismo de crecimiento de los microtubos. En la imagen de la figura 4.23 se han marcado con flechas las direcciones de las incipientes caras laterales de una posible estructura tubular micrométrica en evolución.

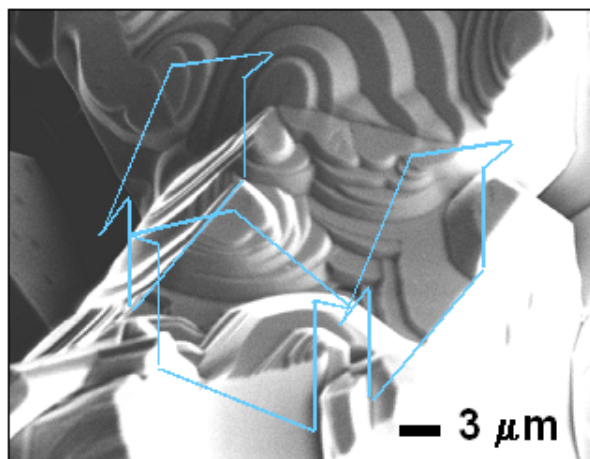


Figura 4.23. Imagen de SEM mostrando las primeras etapas del desarrollo de un microtubo.

- MUESTRA TD 2

Mediante el estudio de la morfología característica de estas muestras sometidas a tratamientos dobles, se pretenden examinar las etapas intermedias del proceso de crecimiento de las estructuras tubulares. En anteriores apartados se observó como los microtubos aparecían completos tras 10 horas de tratamiento continuo a 1400 °C en flujo de argón, sin embargo en esta ocasión se ha dividido el proceso de crecimiento en dos etapas consecutivas. Durante las dos primeras horas de la etapa inicial del tratamiento a 1400 °C se generan estructuras incompletas, aún en desarrollo, sobre las que se llevará a cabo un segundo tratamiento a 1400 °C durante 5 horas. De este modo se pretende estudiar la evolución del proceso de crecimiento de microtubos iniciado durante el ciclo inicial.

Al analizar el aspecto de las muestras así tratadas, se aprecia como el material evaporado durante la segunda fase del tratamiento, se deposita y crece en forma de

capas que se extienden progresivamente sobre las superficies generadas durante la etapa inicial.

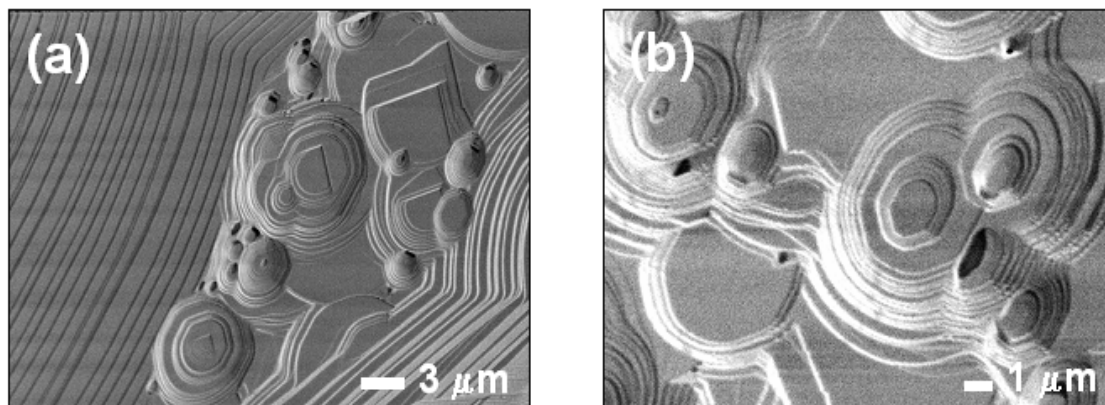


Figura 4.24. Imágenes de SEM de la superficie de muestras sometidas a tratamientos dobles TD2, mostrando estructuras escalonadas (a) y piramidales (b).

En las imágenes de la figura 4.24 se observa una apariencia estratificada compuestas por terrazas y escalones con alturas medias inferiores a 100 nm. Ya se describió un comportamiento similar en las muestras sometidas a tratamientos dobles TD1, analizadas en el apartado anterior. Sin embargo, en esta ocasión las amplias terrazas que completan estas superficies en evolución, no siempre presentan un aspecto homogéneo y uniforme, sino que igualmente se observa sobre ellas la presencia de diversas estructuras nanométricas en forma de islas piramidales y pozos. En la imagen de la figura 4.24 (b) se muestran algunas de estas estructuras de apariencia piramidal cuya base se halla compuesta por sucesivas capas concéntricas apiladas, culminadas por una estructura de geometría poligonal y dimensiones submicrométricas.

En ocasiones, la interacción del frente de crecimiento con defectos o impurezas superficiales provoca que las capas no aparezcan completas, dando lugar a la generación de pequeños pozos nanométricos. En la imagen de la figura 4.25 (a) se aprecia con claridad como durante su evolución, el frente de crecimiento de la última capa (marcado en la imagen con una flecha) cubre progresivamente la superficie precursora. Sin embargo, al rodear un defecto superficial provoca la generación de estos singulares pozos en forma de lágrima. En la figura se observa como las caras laterales de los pozos aparecen escalonadas, compuestas por hasta 6 escalones correspondientes a las sucesivas capas de material, con alturas medias de decenas de nm. Estos nanopozos

podrían corresponder inicialmente a lugares de emergencia de dislocaciones. La imagen 4.25 (b) muestra una disposición escalonada, donde se aprecian las sucesivas terrazas en evolución con espesores de cientos de nanómetros. El frente de crecimiento de estas terrazas no es uniforme, sino que muestra una característica estructura dentada.

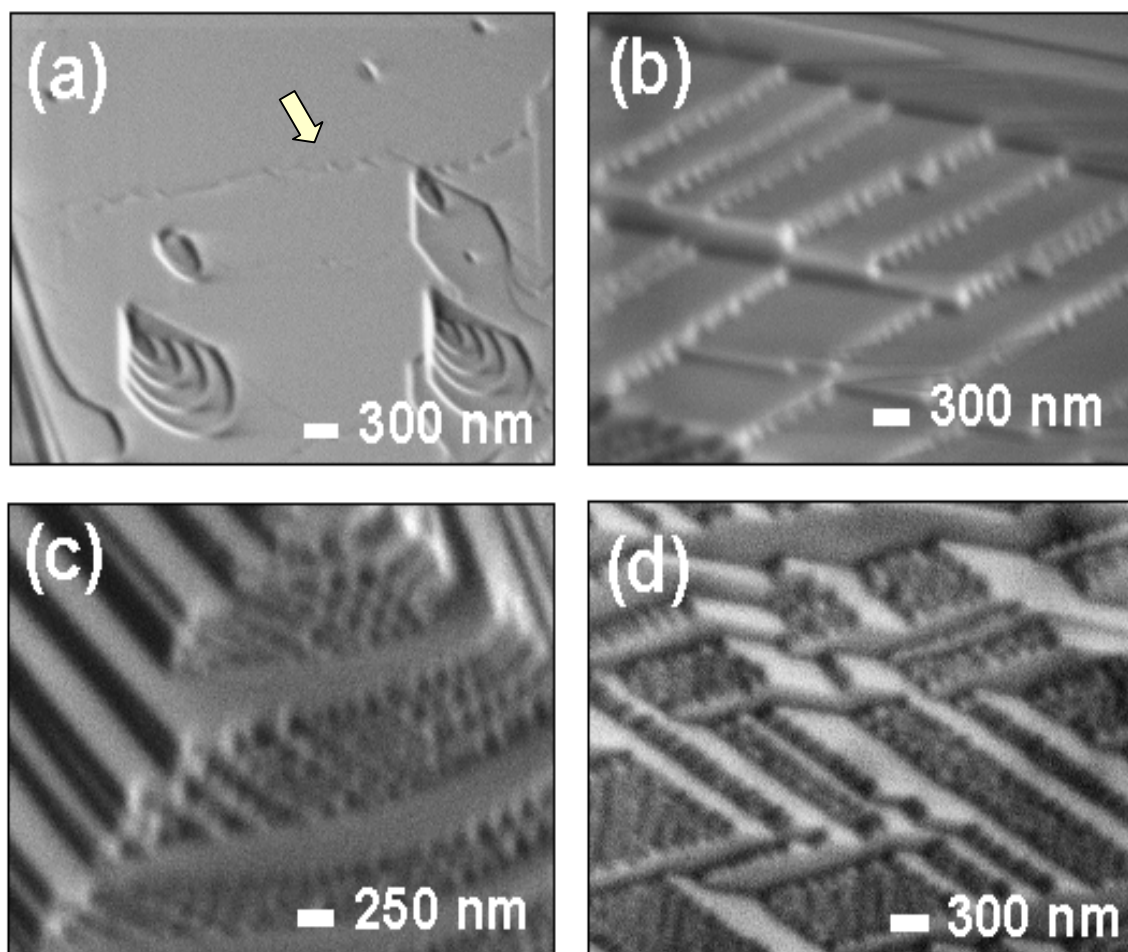


Figura 4.25. Imágenes de SEM de diversas estructuras aparecidas sobre la superficie de una muestra sometida al tratamiento doble TD2.

Esta característica apariencia del frente de crecimiento podría indicar que las terrazas se hallan compuestas por multitud de nanohilos adyacentes. En la imagen 4.25 (c) se observa una estructura escalonada, similar a las estudiadas hasta ahora. Sin embargo, su orientación permite analizar un corte transversal donde se aprecia una apariencia porosa ordenada. Esta disposición estaría compuesta por los ápices de los hilos precursores organizados según las direcciones de los planos de crecimiento que marcan los escalones, apoyando así la idea de que las sucesivas capas de material

podrían estar compuestas por nanohilos. Los poros dispuestos entre los ápices de los nanohilos, darían lugar a esta apariencia ordenada. Un análisis en detalle de la superficie revela que en ocasiones estos nanohilos también aparecen sobre superficies no escalonadas. En concreto, la imagen 4.25 (d), muestra la presencia de los ápices de multitud de nanohilos que se desarrollan según dos orientaciones separadas aproximadamente 45 grados, dando lugar a esta disposición geométrica. En estas regiones se aprecia la marcada direccionalidad que conlleva este crecimiento filiforme superficial. La superficie plana de estas terrazas muestra de nuevo una apariencia porosa, compuesta por los extremos de los nanohilos que van creciendo durante el tratamiento. El estudio de estas nanoestructuras requiere de técnicas de caracterización con mayor resolución, que se expondrán en posteriores apartados.

Los segundos tratamientos provocan además la aparición de nuevas microestructuras en desarrollo sobre las caras laterales de los tubos iniciales, como las mostradas en las imágenes de la figura 4.26.

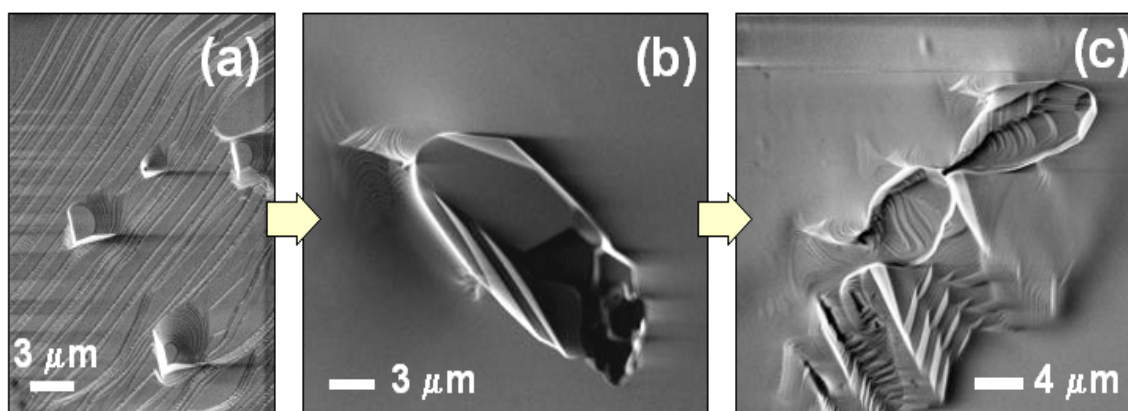


Figura 4.26. Imágenes de SEM de incipientes microestructuras en desarrollo observadas en muestras TD2.

En la figura 4.26 (a), se aprecia la presencia de islas en forma de abanico, sobre las que se desarrollan verticalmente estructuras de mayor tamaño como las mostradas en las figuras 4.26 (b) y (c). Al analizar en detalle la base de las incipientes microestructuras, se observa como éstas comienzan a desarrollarse a partir de regiones defectuosas. El crecimiento normal a la superficie podría resultar termodinámicamente favorablemente en estas regiones. Además el material depositado durante el segundo ciclo podría quedar

anclado en estas áreas más defectuosas, favoreciendo así el desarrollo vertical de nuevas estructuras.

- MUESTRA TD 3

En esta ocasión se analiza la evolución morfológica de los microtubos obtenidos mediante tratamientos simples, tras un segundo tratamiento acumulativo. Durante el primer ciclo de 10 horas se generan estructuras tubulares completas. Estas estructuras totalmente formadas, actuarán como sustrato sobre el que realizar el segundo ciclo del tratamiento, de nuevo a $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero durante 5 horas. A diferencia de la *muestra TD 2*, en esta ocasión las estructuras generadas durante la primera etapa se hallan completamente formadas, y no en desarrollo. De este modo también se investiga la potencial funcionalidad de los microtubos en condiciones de temperaturas elevadas.

En las imágenes de la figura 4.27 se observan algunas de las estructuras tubulares aparecidas tras estos segundos tratamientos. En esta ocasión los tubos presentan caras delgadas, de apariencia más suavizada y redondeada, debido al material depositado durante el segundo ciclo. Sin embargo mantienen la sección cuadrada y dimensiones similares a los microtubos obtenidos mediante tratamientos simples.

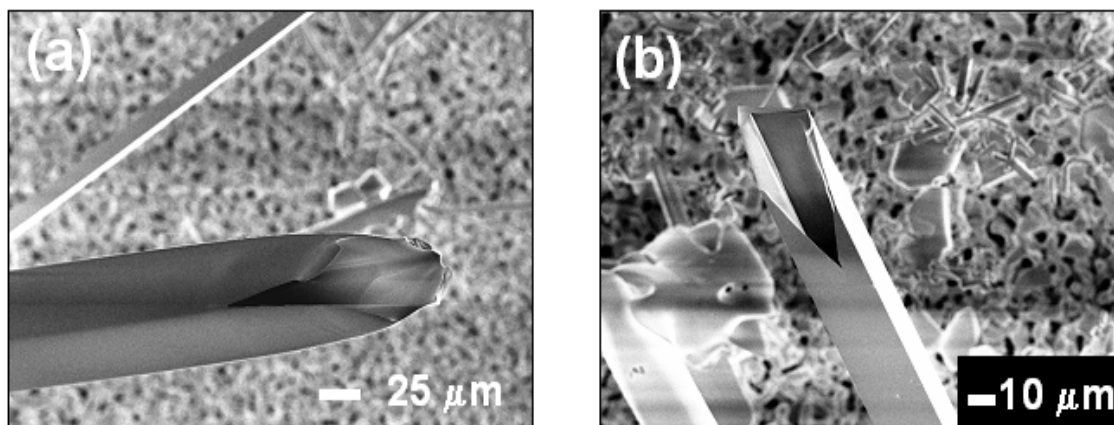


Figura 4.27. Imágenes de SEM de microtubos crecidos mediante tratamientos dobles TD3.

Por lo tanto estos tubos resisten un segundo tratamiento a temperaturas de $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sin variar significativamente sus características morfológicas, ampliando así su funcionalidad en dispositivos que requieran elevadas temperaturas de funcionamiento.

4.3. RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS

La mayor resolución que conlleva el uso de la microscopía de fuerzas atómicas (AFM) permite analizar detalladamente la morfología de las superficies de las estructuras tubulares de SnO₂, proporcionando información nanométrica adicional con la que completar el estudio de los procesos de crecimiento cristalino implicados en su desarrollo. El análisis mediante SEM desarrollado en el apartado anterior revelaba una superficie compleja, generalmente compuesta por nanoestructuras filiformes o escalonadas, cuyo estudio se encontraba limitado debido a la menor resolución de esta técnica.

En este apartado se han caracterizado morfológicamente mediante AFM, las superficies de estructuras tubulares generadas mediante tratamientos simples (*Muestra A*) y tratamientos dobles (*Muestra B*).

- *Muestra A*. En primer lugar se han analizado las superficies laterales de microtubos crecidos sobre muestras compactadas a partir de polvo sin moler, tratadas a 1400 °C, durante 10 horas, en flujo de argón.
- *Muestra B*. Igualmente se han estudiado las superficies de estas muestras, tras someterse a un segundo tratamiento adicional a 1400 °C durante 5 horas, en flujo de argón, con el fin de analizar en detalle la evolución morfológica superficial generada mediante este tratamiento doble.

Debido a su reducido tamaño, el análisis de este particular tipo de estructuras alargadas requiere una manipulación especial previa a su observación mediante el AFM. En primer lugar, éstas deben separarse cuidadosamente de la superficie de la muestra analizada. Con la ayuda de un microscopio óptico y un par de hilos de cobre actuando a modo de manipuladores submilimétricos, se consiguen manejar y disponer las estructuras a estudio. Las puntas de estos hilos de cobre se han cortado por extrusión con el fin de reducir sus dimensiones y posibilitar así la delicada manipulación de los tubos. Éstos se sitúan sobre un portamuestras de AFM, al que se fijan mediante la aplicación de pintura de plata en uno de sus extremos. Algunos de estos tubos con tamaños micrométricos similares, se han dispuesto paralelamente para facilitar su estudio. Además, con la ayuda del microscopio óptico que incorpora el AFM, se

intentan seleccionar aquellas regiones libres de defectos, fracturas e imperfecciones que pudiesen dificultar el estudio mediante esta técnica de alta resolución.

El análisis mediante microscopía de fuerzas atómicas, se ha realizado empleando puntas de SiN, cuya frecuencia de resonancia es de 320 kHz y su constante de fuerza de 42 N/m, trabajando en aire y en modo de no contacto (*tapping*).

4.3.1 Tratamientos simples

A continuación se muestran diversas imágenes donde se aprecia en detalle la morfología superficial de una de las caras laterales de los tubos analizados (*muestra A*). En ellas se observa una apariencia escalonada compuesta por columnas alargadas que alcanzan dimensiones longitudinales de hasta 20 micras. En la imagen de AFM ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) de la figura 4.28 (a) se incluye además una línea marcando un perfil topográfico representativo, a partir del que se estima que estas columnas poseen un espesor medio aproximado de 200 nm y una altura promediada de 6 nm.

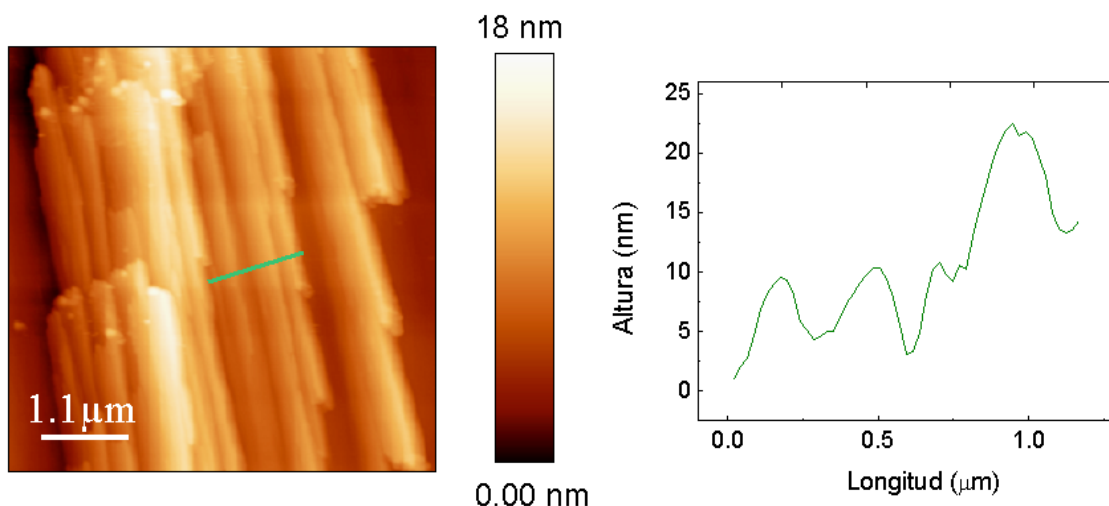


Figura 4.28. Imagen de AFM de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, de la superficie externa de un microtubo (*muestra A*), junto a un perfil topográfico.

Con el fin de analizar detalladamente la morfología de estas estructuras escalonadas, se han registrado imágenes de mayor resolución sobre áreas de $2.7\ \mu\text{m} \times 2.7\ \mu\text{m}$ (figura 4.29). En ellas se aprecia como los bordes de estas estructuras poseen a

su vez una apariencia dentada filiforme. Los pequeños hilos de secciones nanométricas que las componen se disponen paralelamente, siguiendo la dirección de crecimiento del tubo, marcada con una flecha en la figura. Junto a la imagen topográfica de AFM, se incluye además otra tridimensional (figura 4.29 b) donde se aprecia con mayor claridad la disposición escalonada de estas estructuras alargadas durante su evolución, así como la composición filiforme nanométrica de los escalones.

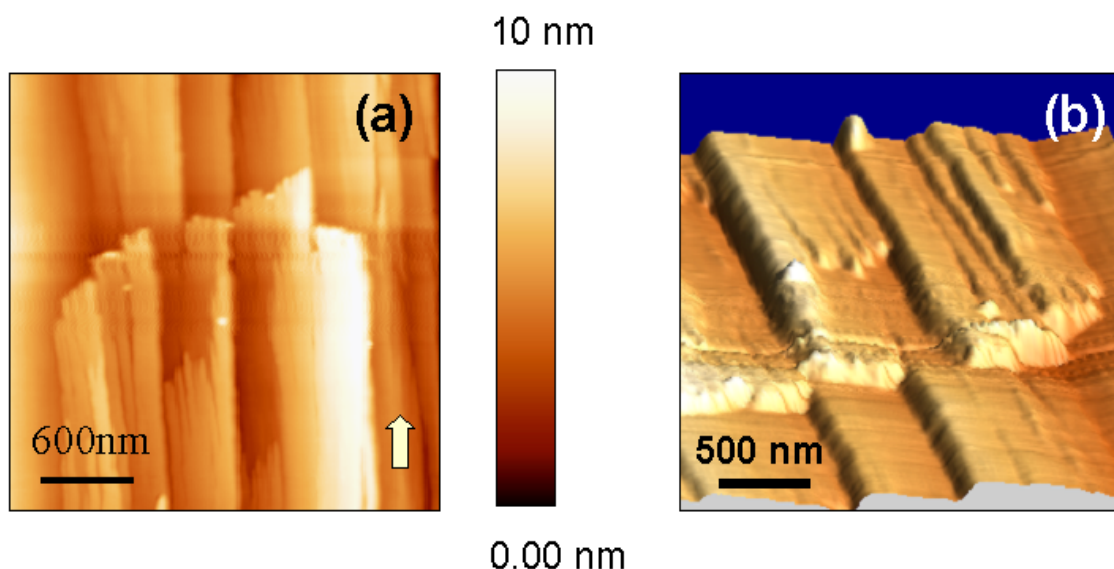


Figura 4.29. Imagen de AFM de $2.7\mu\text{m} \times 2.7\mu\text{m}$ (a) de un detalle de la región analizada en la figura 4.28, junto a su correspondiente imagen tridimensional (b).

Este crecimiento longitudinal anisótropo mediante nanoestructuras alargadas unidireccionales dispuestas paralelamente en forma de hilos, se aprecia con mayor claridad en las imágenes de elevada resolución de $450\text{ nm} \times 450\text{ nm}$, mostradas en la figura 4.30. En esta ocasión se ha limitado el estudio topográfico a los bordes finales de los escalones observados en las imágenes anteriores, donde se aprecia la disposición ordenada de estos nanohilos durante su crecimiento. El estudio del perfil topográfico recogido sobre la línea marcada en la figura, revela que los nanohilos precursores integrantes de las estructuras tubulares analizadas, poseen alturas de hasta 3 nm y anchuras medias inferiores a 50 nm . En ocasiones, estos nanohilos se unen formando escalones de mayor tamaño como los señalados mediante una flecha en la imagen de la figura 4.30 (a), generando así una apariencia uniforme en la que débilmente se intuyen los nanohilos precursores.

La interacción entre estos nanohilos, así como los posibles defectos que éstos encuentren en su desarrollo, pueden modificar el proceso de crecimiento, alterando así la apariencia final de las superficies que conforman.

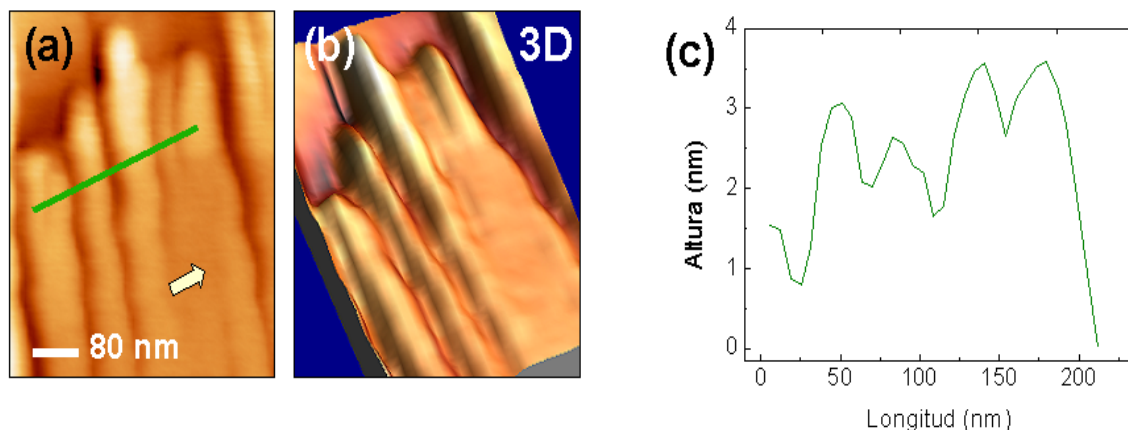


Figura 4.30. Imagen de AFM (450 nm x 450 nm) mostrando un detalle de la región analizada en la figura 4.29, junto a su imagen tridimensional (b). En la imagen (c) se muestra un perfil topográfico recogido sobre la figura 4.30 (a).

4.3.2. Tratamientos dobles

Una vez analizada la microtopografía característica de las superficies de los tubos aparecidos a 1400 °C en flujo de argón (*muestra A*), se ha estudiado la forma en que éstas evolucionan tras someterse a un segundo tratamiento adicional (*muestra B*). En esta ocasión, el material evaporado durante el segundo ciclo del tratamiento se deposita sobre las superficies planas orientadas que definen las caras laterales de las estructuras tubulares crecidas durante la primera etapa de este tratamiento doble. La mayor resolución que proporciona el uso de la técnica de AFM, permite distinguir nuevos detalles topográficos subnanométricos, presentes en las superficies que conforman estas estructuras. La siguiente figura incluye una imagen topográfica de elevada resolución (figura 4.31 a) tomada sobre una región de 4.2 μm x 4.2 μm , junto su correspondiente imagen de fase (figura 4.31 b) donde se aprecian con mayor claridad las variaciones topográficas de la superficie analizada. En las imágenes de fase se escoge como parámetro fijo del sistema de retroalimentación la diferencia de fase entre la oscilación de la micropalanca y la señal aplicada a la punta, en lugar de la amplitud de

oscilación empleada en las imágenes de topografía. Las imágenes de fase no sólo mejoran el contraste topográfico, sino que además proporcionan información composicional, ya que esta diferencia de fase varía en función del material con el que interaccione la punta, proporcionando por tanto información química adicional.

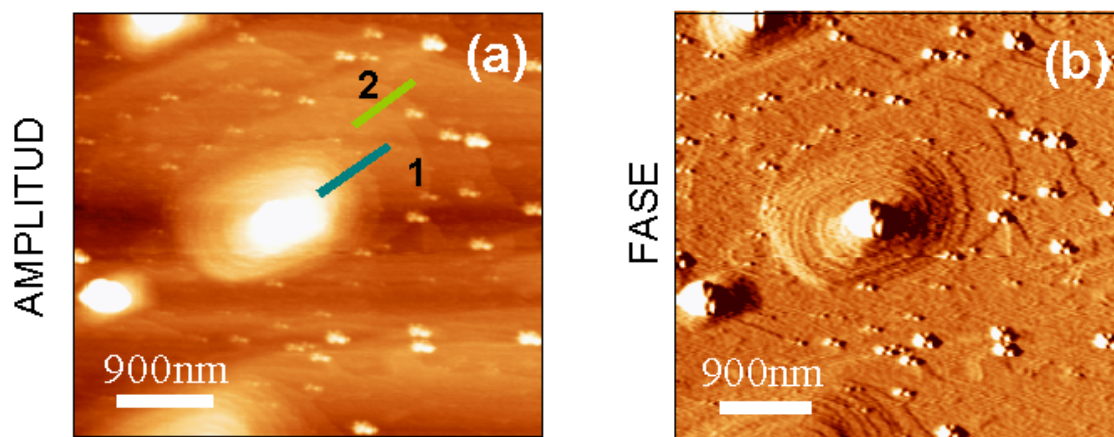


Figura 4.31. Imágenes de AFM de amplitud (a) y fase (b) adquiridas sobre regiones de $4.2\ \mu\text{m} \times 4.2\ \mu\text{m}$, de la superficie de la muestra B.

En la imagen de la figura 4.31 (a) se observan una serie de estructuras escalonadas en forma de pirámides submicrométricas, que aparecen habitualmente sobre la superficie. En las imágenes de fase (figura 4.31 b) se aprecia con mayor claridad como estas estructuras se hallan compuestas por decenas de capas apiladas, probablemente generadas mediante la deposición del material evaporado tras el segundo ciclo del tratamiento doble en flujo de argón al que se han sometido las muestras. La base de estas nanoestructuras se extiende progresivamente, cubriendo de un modo continuo la superficie inicial que actúa como sustrato orientado. En esta ocasión no se observan nanoestructuras filiformes sobre la superficie, a diferencia de la muestra anterior, sino que prevalece el crecimiento bidimensional estratificado. En las imágenes de la figura 4.31 también se aprecian pequeñas estructuras nanométricas redondeadas dispuestas generalmente en los bordes de los escalones y la cúspide de las pirámides.

Sobre la imagen topográfica de la figura 4.31 (a) se han registrado dos perfiles en regiones próximas a la cúspide (1) y a la base (2) de estas nanoestructuras piramidales. Del análisis de estos perfiles topográficos (figura 4.32) se deduce que las pirámides no poseen más de 5 nanómetros de altura, estando a su vez compuestas por

hasta diez escalones. El perfil 2 de elevada resolución, adquirido sobre los escalones que conforman la base de la pirámide, refleja unas alturas medias de tan sólo 2 angstroms por terraza. Por tanto, estos escalones subnanométricos corresponderían a no más de dos o tres monocapas depositadas sobre el material inicial o crecidas a partir de él durante el segundo tratamiento.

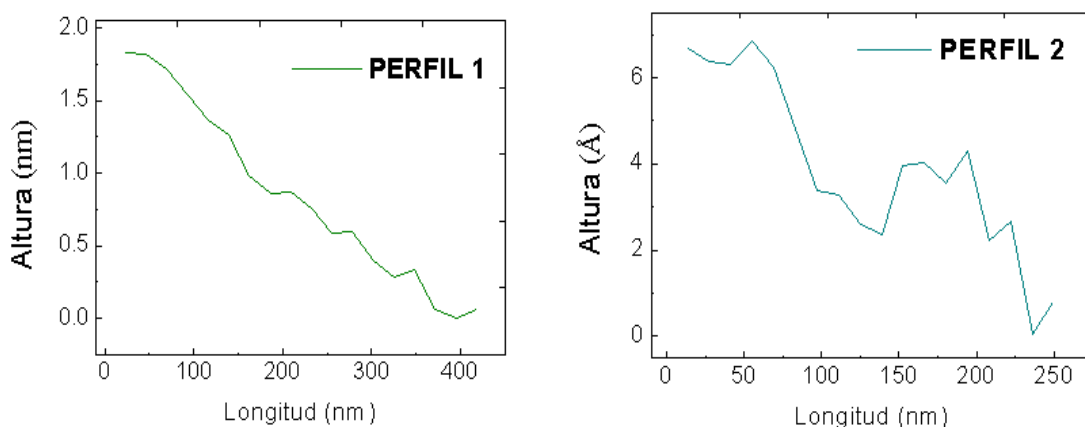


Figura 4.32. Perfiles topográficos adquiridos sobre las líneas marcadas como (1) y (2) sobre la imagen de AFM de la figura 4.31 (a).

Además, estas islas piramidales poseen una geometría similar a la sección rectangular de las estructuras alargadas de mayor tamaño crecidas durante estos tratamientos, por lo que podrían tratarse de puntos de nucleación precursores de nuevas estructuras. Anteriormente ya se observó como en ocasiones crecen microtubos y varillas sobre las paredes del tubo principal (figura 4.12 b)

Un estudio más amplio realizado sobre diferentes áreas de la superficie de las muestras, revela la existencia de regiones donde no aparece de modo tan continuado este crecimiento piramidal ordenado. En la imagen de AFM de la figura 4.33 (a) se observa como en esta ocasión la superficie crece escalonadamente mediante la evolución gradual de diferente planos a modo de islas, dispuestas de modo estratificado. Durante su crecimiento, estas islas pueden coalescer y conformar así una capa uniforme. El perfil topográfico recogido sobre la imagen, muestra como estos planos poseen alturas de hasta 4 angstroms (figura 4.33 b), pudiendo corresponder a dos de las monocapas descritas anteriormente.

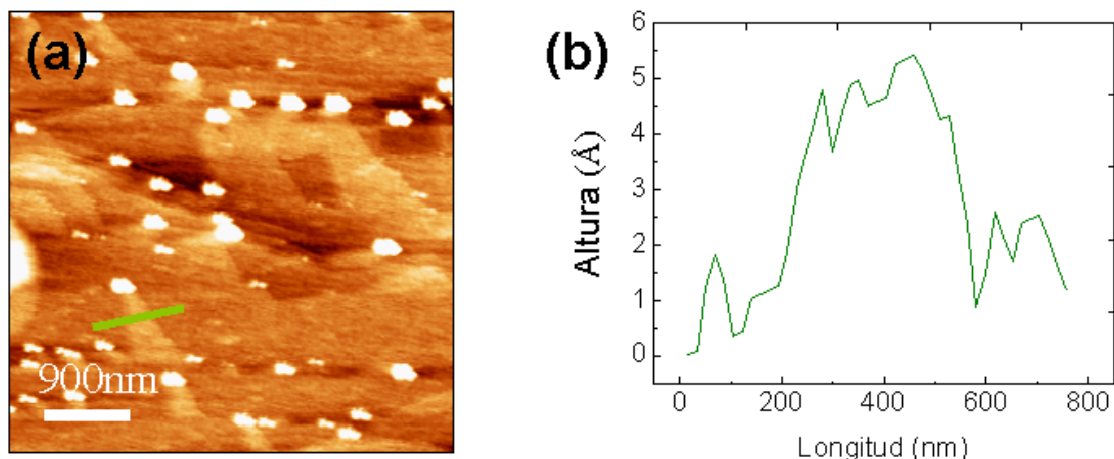


Figura 4.33. Imagen de AFM de $4.8 \mu\text{m} \times 4.8 \mu\text{m}$ de la superficie de la muestra B, junto a un perfil topográfico (b).

En general este crecimiento generado durante el segundo ciclo de los tratamientos modifica las superficies analizadas, generando un crecimiento estratificado bidimensional compuesto por capas de varios angstroms donde ocasionalmente aparecen estructuras piramidales. Por el contrario, las superficies de los tubos precursores sometidos a un único tratamiento, presentan un característico crecimiento filiforme unidimensional mediante la disposición anisótropa de nanohilos ordenados que durante su crecimiento conforman las paredes laterales de los tubos.

4.4 RESULTADOS DE CATODOLUMINISCENCIA

En el capítulo anterior se analizó la señal de catodoluminiscencia de muestras de SnO_2 sinterizadas a diferentes temperaturas en presencia de atmósferas estáticas, concluyendo la existencia de tres bandas principales de emisión denominadas banda naranja (1.94 eV), banda verde (2.25 eV) y banda azul (2.58 eV). En esta ocasión, el hecho de introducir atmósferas dinámicas durante el desarrollo de los tratamientos, genera el crecimiento de nano- y microestructuras alargadas en forma de tubos y varillas, mediante procesos de evaporación térmica. El método de síntesis empleado en

la obtención de estas estructuras cristalinas, no sólo determina su morfología, sino que además puede condicionar sus propiedades de luminiscencia a través de la estructura de defectos generada durante el proceso de crecimiento. Por tanto el análisis de la señal de luminiscencia asociada a estas estructuras alargadas completa los estudios de caracterización desarrollados en el presente capítulo, aportando información adicional con la que comprender los mecanismos asociados al proceso de crecimiento.

Durante este apartado se han analizado algunas de las estructuras más representativas obtenidas mediante tratamientos simples o dobles, a temperaturas entre 1400 °C y 1500 °C. En la adquisición y análisis de la señal de luminiscencia se ha empleado el dispositivo experimental descrito en el capítulo 2. Tanto los espectros como las imágenes pancromáticas de CL mostrados en este apartado, se han adquirido a la temperatura de 80 K, empleando potenciales aceleradores entre 12 kV y 18 kV.

4.4.1. Tratamientos simples

En este apartado se ha analizado fundamentalmente la señal de catodoluminiscencia asociada a las estructuras tubulares crecidas mediante tratamientos desarrollados a **1400 °C**, durante 10 horas en flujo de argón.

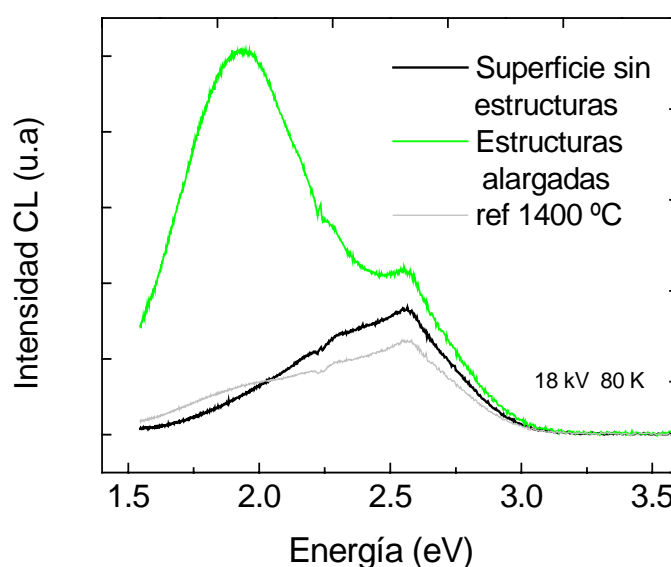


Figura 4.34. Espectros de CL adquiridos sobre las estructuras alargadas y sobre la superficie de muestras M0-1400 °C(10h)- Ar fl. En la figura se incluye además como referencia el espectro relativo a la muestra M0-1400 °C(10h)-Ar.

Hemos demostrado experimentalmente que en general estas estructuras presentan una emisión de CL considerablemente más intensa que la señal de fondo proveniente del resto de la superficie, como así se observa en los espectros representativos de CL mostrados en la figura 4.34. En estos espectros, adquiridos a 80 K y 18 kV, se compara la señal de luminiscencia asociada a las estructuras tubulares, con la relativa a regiones de la superficie sin estructuras. Los espectros revelan que los microtubos presentan una intensa señal de CL, dominada principalmente por la banda naranja (1.94 eV). Por el contrario, esta emisión apenas aparece en los espectros recogidos sobre regiones sin estructuras, en cuya señal de CL menos intensa, tan sólo contribuyen la banda verde (2.25 eV) y fundamentalmente la azul (2.58 eV). Este último espectro es muy similar al obtenido en muestras sinterizadas en estas mismas condiciones, pero en atmósferas estáticas, incluido a modo de referencia en la fig. 4.34. Por tanto, parece claro que el crecimiento de estructuras alargadas en presencia de atmósferas dinámicas determina variaciones significativas en la intensidad total de la señal de CL, así como en las intensidades relativas de las diferentes emisiones que la definen.

Durante el estudio morfológico de los tubos se observaron apreciables diferencias entre las superficies internas y externas de sus caras laterales. Así mientras las superficies externas aparecían habitualmente completas y uniformes, las internas presentaban complejas estructuras nanométricas escalonadas o aciculares (figura 4.10). Por tanto se ha analizado la señal de CL de ambas superficies con la intención de estudiar si las diferencias estructurales entre el interior y el exterior de las mismas condicionan las propiedades de luminiscencia.

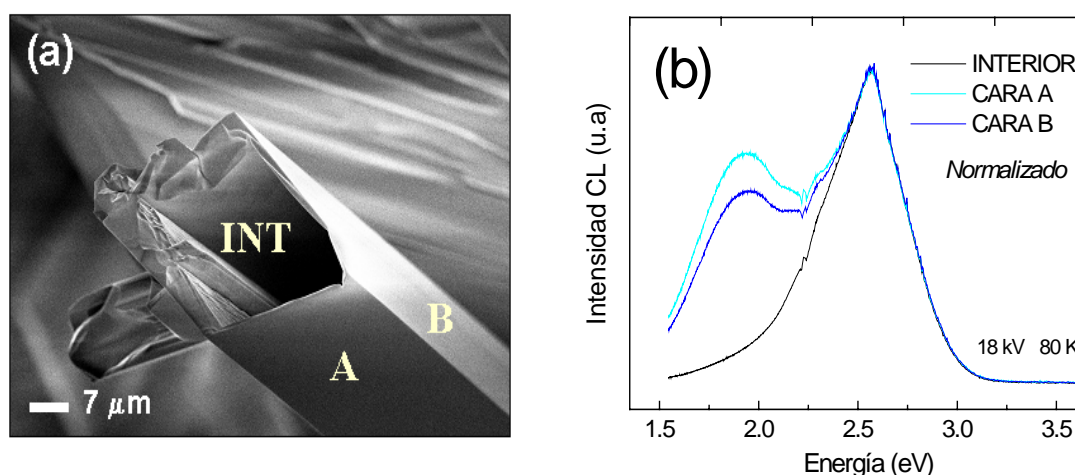


Figura 4.35. Imagen de SEM de un microtubo (a), junto a los espectros adquiridos sobre sus caras laterales y su interior (b).

En la figura 4.35 (b) se muestran algunos de estos espectros representativos adquiridos a 80 K y 18 kV sobre las zonas marcadas en el microtubo mostrado en la correspondiente imagen topográfica de la figura 4.35 (a). Las caras internas presentan una emisión considerablemente más intensa que las externas, si bien en esta ocasión se han normalizado los espectros de CL con el fin de comparar de un modo más efectivo la intensidad relativa de cada emisión. En la figura 4.35 (b) se observa que los espectros adquiridos sobre las caras internas de los tubos analizados tan sólo presentan una intensa emisión azul centrada en 2.58 eV. Sin embargo en los espectros de las superficies externas igualmente aparece la emisión naranja (1.94 eV), cuya intensidad relativa varía en función de la cara analizada. Así, en la figura 4.35 (b), se incluyen espectros adquiridos sobre las caras marcadas en la imagen topográfica como A y B, cuya orientación condiciona sensiblemente la señal de CL asociada. Si bien este efecto puede deberse a la diferente orientación relativa frente al fotodetector, también podría depender de las propiedades características de la orientación cristalina de cada superficie. Estos estudios se han repetido sobre un gran número de tubos de diferentes muestras, obteniendo espectros similares a los mostrados en la figura 4.35 (b), lo que confirma la representatividad de los resultados.

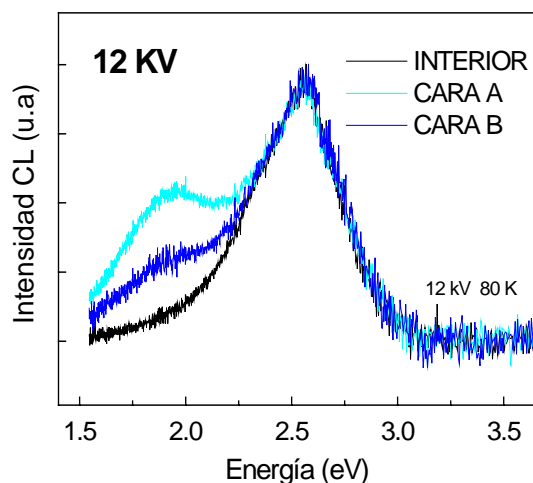


Figura 4.36. Espectros de CL adquiridos a 12 kV, sobre las regiones marcadas como A, B e INTERIOR, mostradas en el microtubo de la fig. 4.35 (a).

Con la intención de analizar si las condiciones de excitación modifican esta selectiva señal de luminiscencia entre el interior y el exterior de los microtubos, se ha repetido el proceso de adquisición de la señal de CL espectral variando el potencial acelerador del haz electrónico. En esta ocasión se han empleado potenciales aceleradores de 12 kV, a fin de recoger la señal de CL de una región menos profunda,

potenciando de este modo los efectos de superficie cuya morfología difiere significativamente entre las caras internas y externas de los tubos.

Los resultados se presentan en la figura 4.36, donde de nuevo se han normalizado los espectros para comparar de un modo más visible la contribución relativa de cada emisión. A pesar de analizar la señal de CL procedente de una región menos profunda ($\sim 1 \mu\text{m}$), de nuevo se mantienen las diferentes propiedades de luminiscencia entre las caras internas y externas de los tubos, ya descritas en el caso anterior. De este modo se reafirma la relación de este singular fenómeno con niveles de defectos asociados a las superficies analizadas.

Junto a los espectros de catodoluminiscencia, también se han obtenido imágenes de CL pancromáticas a temperaturas de 80 K y potenciales aceleradores de 18 kV, con el fin analizar la característica señal de luminiscencia asociada a los microtubos. En la siguiente figura 4.37 se muestra la imagen de catodoluminiscencia de uno de los tubos analizados, junto a su correspondiente de electrones secundarios.

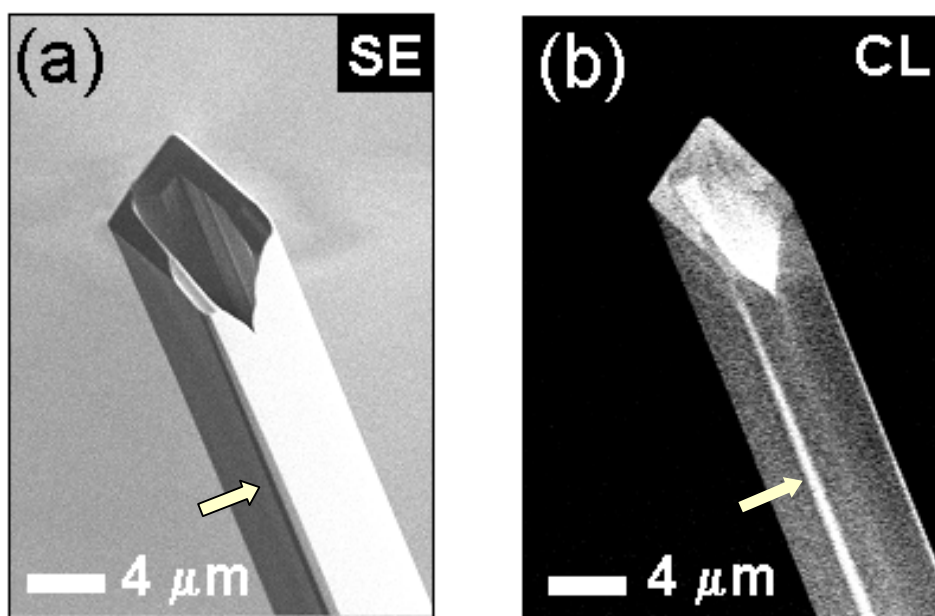


Figura 4.37. Imágenes de SEM (a) y CL (b) de microtubos crecidos sobre muestras $M0-1400^{\circ}\text{C}$ (10h)-Ar fl.

En la imagen de CL (figura 4.37 b) se aprecia claramente como la región interna del microtubo presenta una emisión notablemente más intensa que las caras externas, apareciendo por tanto luminiscente la oquedad del tubo analizado. El análisis en detalle de estas imágenes revela una fractura a modo de ranura sobre una de las caras laterales del microtubo, marcada en la imagen con una flecha. Esta ranura también aparece brillante en la imagen de CL, lo que confirma nuevamente que la emisión luminiscente proviene del interior.

Este intenso contraste asociado al interior se observa en todos los tubos analizados, incluso cuando la cavidad es pequeña y las paredes laterales muy anchas. Así se aprecia en la figura 4.38, donde a pesar de hallarse el tubo prácticamente completo, el pequeño agujero que aún se observa en su superficie continúa presentando un contraste en la señal de CL, significativamente mayor

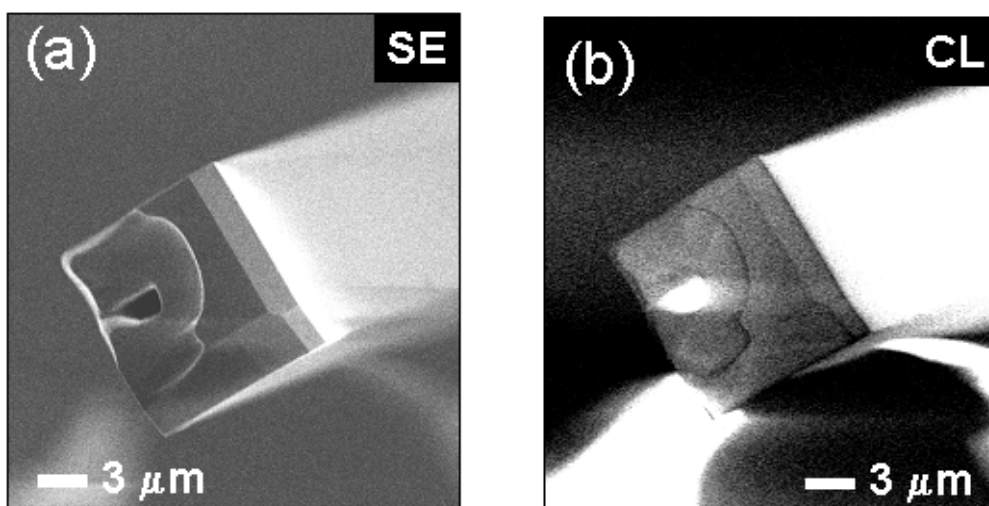


Figura 4.38. Imágenes de SEM (a) y CL (b) de microtubos generados mediante tratamientos $\text{MO-1400}^\circ\text{C}(10\text{h})\text{-Ar fl.}$

También se han analizado algunas estructuras tubulares que aparecían fracturadas, como la mostrada en la figura 4.39. En esta ocasión, al presentar una de sus caras laterales seccionada, se aprecia con claridad que la señal de CL analizada proviene directamente de las superficies que conforman el interior del tubo.

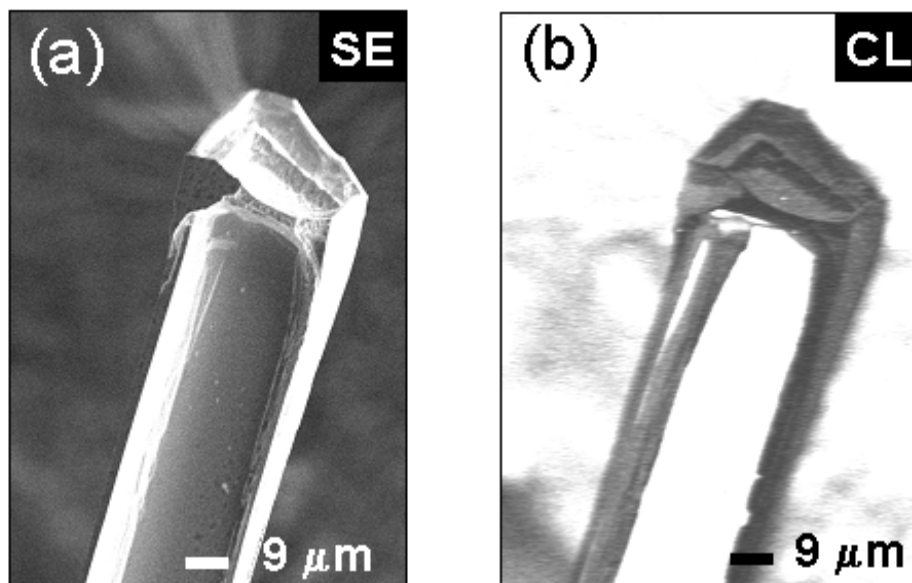


Figura 4.39. Imágenes de SEM (a) y CL (b) de un microtubo quebrado, mostrando su interior luminiscente.

De este modo, las estructuras tubulares así crecidas se comportan como “microlinternas”, emitiendo su interior con una señal de CL más intensa, centrada en 2.58 eV. Por tanto, las caras internas poseen diferentes propiedades ópticas y estructurales que las externas, posiblemente incluso también eléctricas, lo que posibilita múltiples aplicaciones y amplía su funcionalidad.

Sin embargo, en el apartado anterior se observó que si bien los tratamientos a 1400 °C generaban estructuras fundamentalmente tubulares, también aparecían sobre la superficie otras de diversa morfología en función de la atmósfera empleada, el molido del polvo inicial o las condiciones en las que se desarrolle el tratamiento. En las siguientes figuras se muestran los espectros de CL asociados a algunas de estas estructuras, cuya morfología y distribución de defectos condiciona la señal de catodoluminiscencia, en la que siempre está presente la emisión naranja (1.94 eV) característica de este crecimiento cristalino.

- En primer lugar se ha analizado la influencia de la atmósfera dinámica empleada durante los tratamientos. En el apartado anterior ya se apreció como las estructuras

crecidas en flujo de aire aparecían más defectuosas que las crecidas en flujo de argón, si bien mantenían una morfología similar (figura 4.3 b). En la figura 4.40 (a) se observa como estas estructuras alargadas crecidas en flujo de aire presentan una señal de luminiscencia más intensa que el resto de la superficie, al igual que sucedía en el caso de los tubos crecidos en flujo de argón (figura 4.34). Sin embargo, la contribución de la emisión naranja (1.94 eV) a la señal total de CL es más señalada que la referida al emplear flujo de argón. En esta ocasión, a pesar de aparecer fracturados la mayoría de los tubos, sus caras internas presentan de nuevo una señal de CL más intensa. En la figura 4.40 b se han normalizado los espectros adquiridos en el interior y exterior de estas estructuras. De nuevo la emisión azul (2.58 eV) es más intensa en el interior, si bien en este caso la emisión naranja (1.94 eV) no llega a desaparecer.

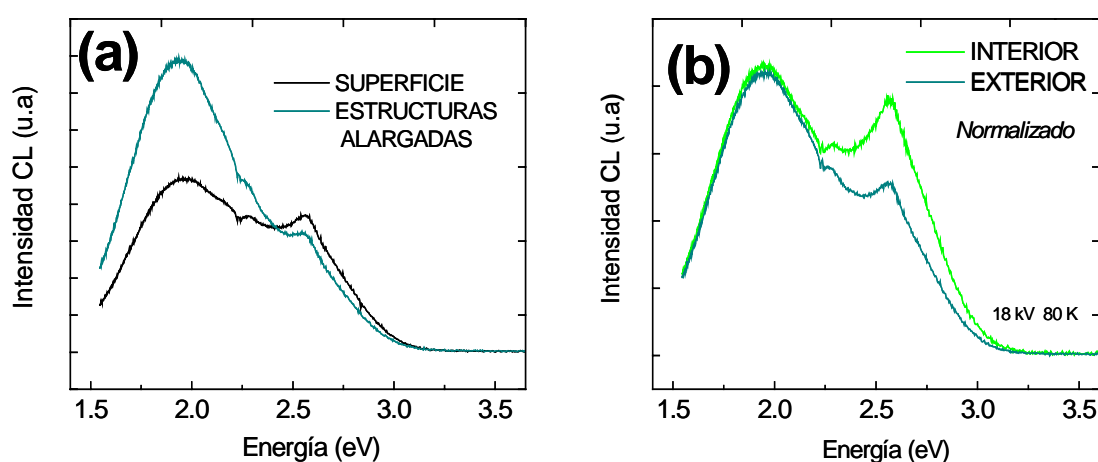


Figura 4.40. Espectros de CL de estructuras alargadas generadas mediante tratamientos a 1400 °C durante 10 horas en flujo de aire.

- Del mismo modo se ha analizado la evolución de la señal de CL en función del proceso de *molido* al que se haya sometido el polvo inicial. En la figura 4.41, se muestra la señal de CL adquirida sobre los tubos crecidos a partir de polvo molido 100 horas, incluyendo además como referencia el espectro de CL de algunas de estas estructuras crecidas a partir de polvo sin moler. En esta última muestra, las emisiones naranja (1.94 eV) y azul (2.58 eV) poseen intensidades relativas similares, mientras que en el espectro recogido sobre la muestra sinterizada a partir de polvo molido, la emisión azul es la que domina la señal de CL, no llegando a desaparecer en ningún caso la emisión naranja. El proceso de molido llevado a cabo sobre el polvo inicial

repercute en la naturaleza y concentración de defectos y por tanto en la luminiscencia asociada de las muestras sinterizadas a partir de ellos.

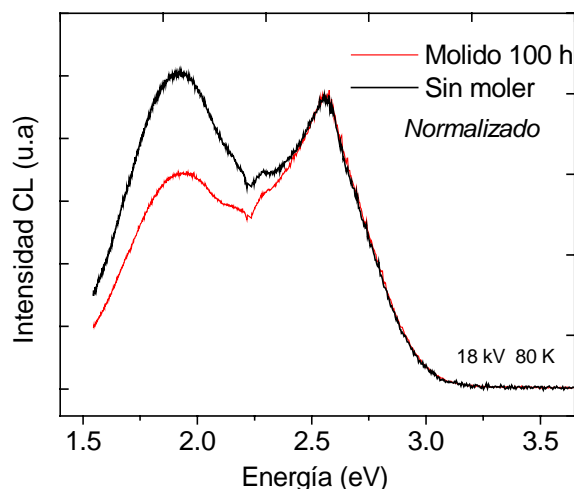


Figura 4.41. Espectros de CL de estructuras alargadas, en función del molido del polvo inicial.

- Por último se ha analizado el modo en el que la morfología resultante de las diferentes condiciones de crecimiento generadas sobre la superficie, modifica la señal de luminiscencia asociada. En la figura 4.42 se presenta un espectro característico de las estructuras laminares orientadas observadas sobre la superficie (figura 4.12 a), incluyendo además como referencia un espectro representativo de las estructuras tubulares. Si bien en ambos casos se observa la presencia de la emisión naranja (1.94 eV), la intensidad relativa con la que esta emisión aparece varía dependiendo de la estructura analizada, siendo ésta mayor en las estructuras laminares orientadas.

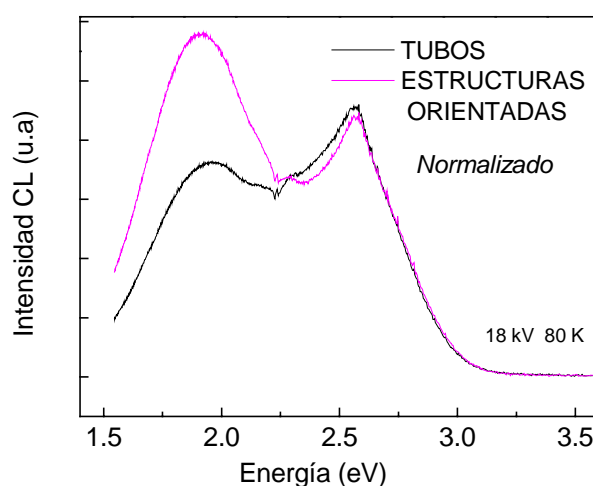


Figura 4.42. Espectros de CL de estructuras alargadas, en función de la orientación de las estructuras resultantes.

En este apartado, también se han analizado espectros e imágenes de CL representativos de las estructuras alargadas en forma de varillas crecidas sobre muestras tratadas a **1500 °C** durante 10 horas en presencia de un flujo de argón. Los correspondientes espectros de CL obtenidos a 80 K y 18 kV, se muestran en la siguiente figura.

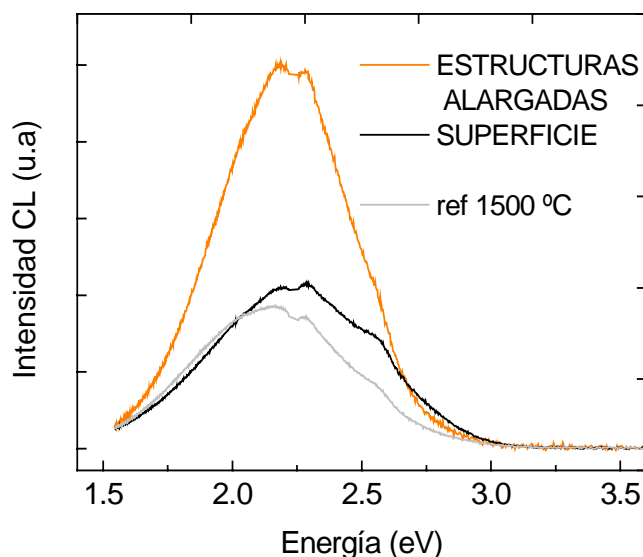


Figura 4.43. Espectros de CL adquiridos sobre la superficie y las microvarillas crecidas a 1500 °C durante 10 h en flujo de Ar, incluyendo además como referencia el espectro de M0-1500°C(10h)-Ar.

Al igual que en el caso anterior, las estructuras alargadas así crecidas presentan una señal de luminiscencia claramente superior al resto de la superficie de la muestra. Sin embargo, en esta ocasión ambos espectros son similares y de apariencia casi idéntica a los relativos a la superficie de muestras tratadas en atmósferas estáticas, también mostrados como referencia en la figura 4.43. En todos los casos, la emisión verde centrada en 2.25 eV domina la señal de catodoluminiscencia, sin embargo apenas aparece la emisión naranja (1.94 eV) observada anteriormente en los tubos obtenidos a 1400 °C.

La mayor intensidad en la señal de CL asociada a estas estructuras se aprecia con mayor claridad en las imágenes de la figura 4.44. En ella se muestra una imagen topográfica de una serie de microvarillas (figura 4.44 a), junto a su correspondiente imagen pancromática de catodoluminiscencia (figura 4.44 b).

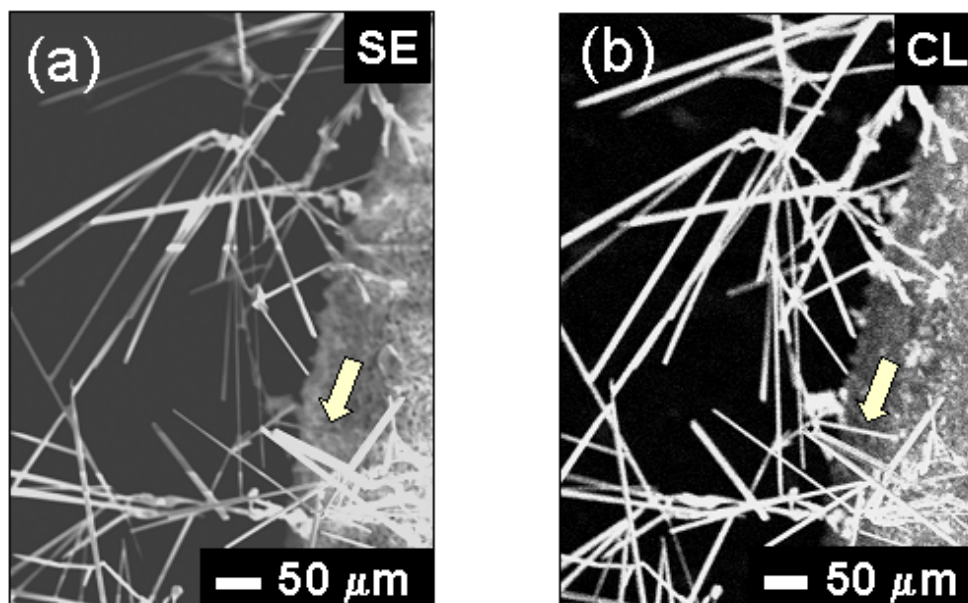


Figura 4.44. Imágenes de SEM (a) y CL (b) mostrando la intensa luminiscencia asociada a las microvarillas crecidas a 1500 °C en flujo de argón.

Como se observa en la imagen de CL de la figura 4.44 (b), de nuevo las estructuras alargadas presentan una emisión significativamente más intensa que el resto de la superficie. El mayor contraste asociado a la señal de luminiscencia provoca que en ocasiones se observen en la imagen de CL algunas varillas indistinguibles en la imagen de electrones secundarios, como las marcadas con una flecha.

Sin embargo en ocasiones aparecen sobre las caras laterales de estas microvarillas, regiones luminiscentes que pueden estar relacionadas con defectos estructurales, o centros luminiscentes dispuestos sobre la superficie o en el interior, como se observa en las imágenes de la figura 4.45. Los defectos y pequeñas ranuras presentes en la superficie analizada en la figura 4.45 (a), muestran una mayor luminiscencia asociada (figura 4.45 b), al igual que ocurría en el interior de los tubos crecidos a 1400 °C, lo que podría indicar que algunas de estas varillas se encontrarían parcialmente huecas.

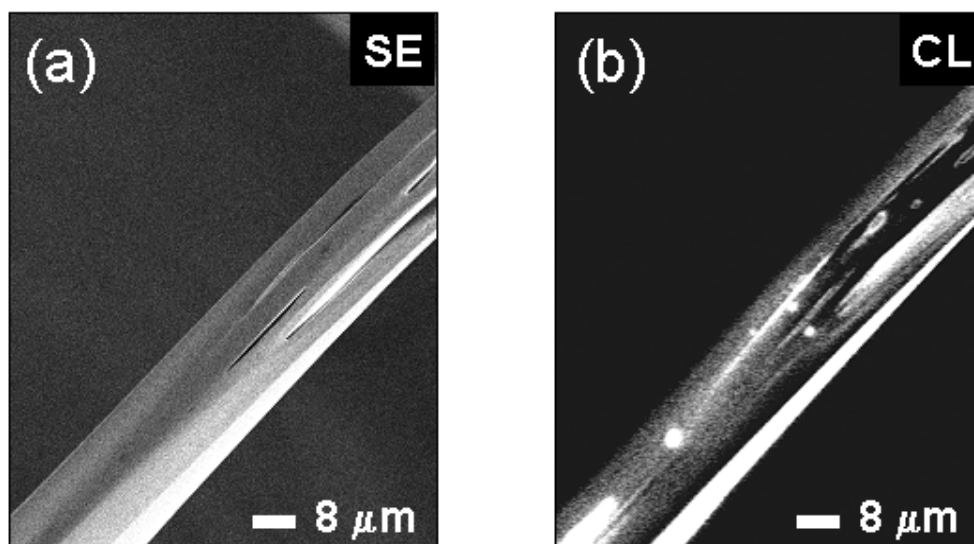


Figura 4.45. Imágenes de SEM (a) y CL (b) de una de las caras laterales que conforman las microvarillas observadas en la figura 4.44.

4.4.2. Tratamientos dobles

Al igual que hemos analizado como los tratamientos desarrollados mediante dos ciclos térmicos consecutivos modifican la morfología de las estructuras así crecidas, en esta ocasión hemos estudiado la influencia de estos tratamientos sobre la señal de catodoluminiscencia asociada. Las muestras analizadas corresponden a las anteriormente denominadas TD1 (apartado 4.2.2). La primera etapa de estos tratamientos se desarrolló a 1500 °C en atmósferas estáticas de aire. El interior de estas muestras fue posteriormente sometido en un segundo ciclo a un tratamiento a 1350 °C durante 4 horas en presencia de una atmósfera dinámica de argón.

En la figura 4.46 se muestra el espectro de CL característico de las estructuras aparecidas mediante estos tratamientos dobles (*ciclo 2*). Además se incluye como referencia el espectro de CL de la muestra inicial sinterizada en aire a 1500 °C, sin tratamiento adicional alguno, que correspondería al ciclo inicial (*ciclo 1*). Los espectros se han normalizado para poder compararlos de manera más efectiva. En la figura 4.46 se observa que el segundo tratamiento en flujo de argón modifica ostensiblemente la señal de luminiscencia inicial, aumentando la intensidad de CL hasta alcanzar un valor diez

veces superior a su valor original. Sin embargo, junto a este considerable aumento de intensidad, también se produce una alteración en la contribución de las diferentes emisiones. Tras el segundo ciclo del tratamiento en argón, la banda naranja (1.94 eV) que no aparecía en el espectro original, pasa a dominar claramente la señal de CL. También aumenta la intensidad relativa de la emisión azul (2.58 eV), si bien no lo hace de una manera tan significativa.

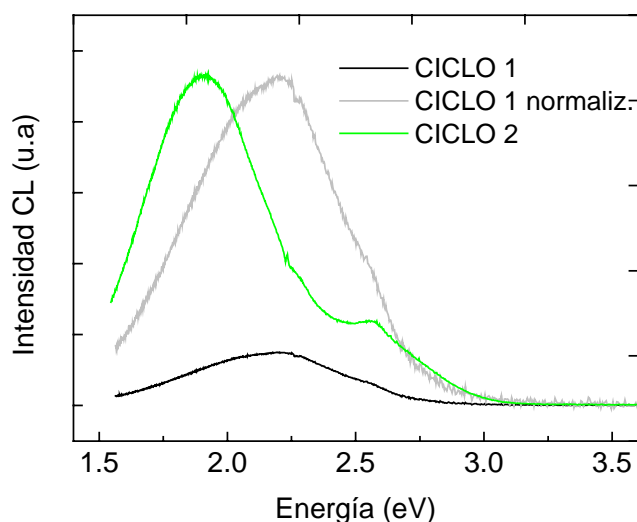


Figura 4.46. Espectros de CL adquiridos sobre muestras TD1 sometidas a tratamientos dobles, incluyendo como referencia el espectro relativo al ciclo inicial.

Ya se estudió en el capítulo 3 como esta banda naranja, relacionada con las vacantes de oxígeno, desaparecía tras los sinterizados a temperaturas elevadas en atmósferas estáticas de aire. En esta ocasión se demuestra como un segundo tratamiento realizado sobre estas mismas muestras en atmósfera de argón, no sólo recupera esta emisión centrada en 1.94 eV, sino que además multiplica la intensidad total de la señal de CL.

Se ha analizado con más detalle la emisión relativa a las estructuras generadas mediante estos tratamientos dobles, cuya peculiar morfología estudiada en el apartado 4.2.2, ofrecía información sobre el desarrollo de las etapas iniciales e intermedias del proceso de crecimiento. En la figura 4.47 (b) se representa la señal de CL relativa a las diferentes caras piramidales y laterales que conforman estos cristales. Junto a los

espectros se muestra una imagen topográfica (figura 4.47 a) donde se indican las diferentes regiones analizadas.

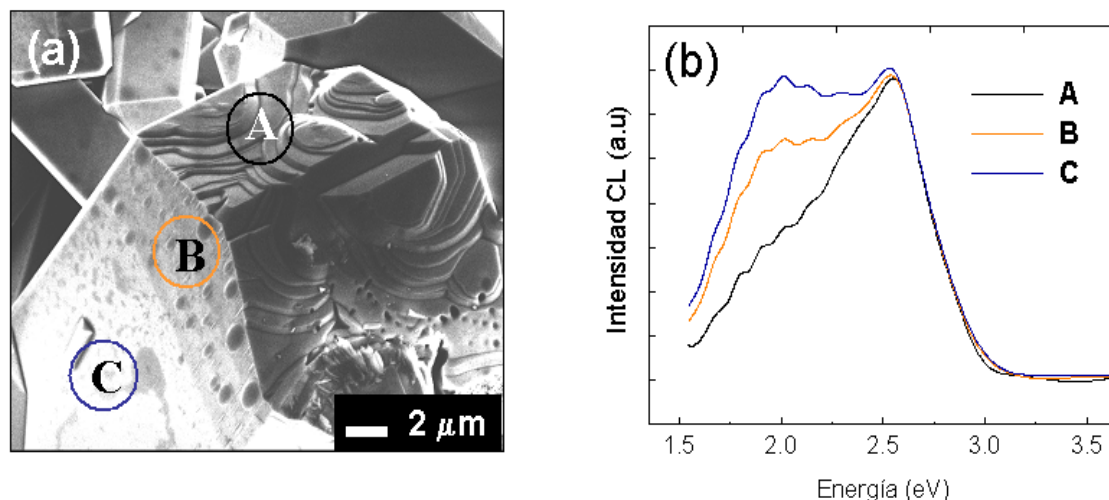


Figura 4.47. Imagen de SEM (a) junto a espectros de CL (b) adquiridos en diferentes zonas de un cristal obtenido mediante tratamientos dobles TDI.

La emisión difiere entre las caras piramidales y las laterales, cuya morfología es claramente desigual debido al proceso de crecimiento. La región escalonada (piramidal) marcada como (A) en la imagen, presenta una señal de CL asociada donde domina la banda azul (2.58 eV). Sin embargo en las caras laterales (B, C) aparece además la emisión naranja (1.94 eV). La emisión de las caras piramidales escalonadas y más defectuosas, coincide con la del interior de los tubos analizados en el apartado anterior. Del mismo modo, los espectros adquiridos sobre las caras laterales, presentan un comportamiento similar al observado en las superficies externas de las paredes laterales de los tubos (figura 4.35 b). Estos resultados apoyarían el proceso de crecimiento de estructuras tubulares mediante estos tratamientos dobles (figura 4.23).

4.5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La síntesis de micro- y nanoestructuras se ha desarrollado extraordinariamente durante las últimas décadas, debido al elevado interés suscitado por sus demostradas aplicaciones científicas y tecnológicas. En la actualidad el crecimiento y estudio de

estructuras nanométricas comprende un campo de investigación en vigente desarrollo y evolución con aplicaciones en tecnología, física, química, biología o medicina. Por lo tanto los correspondientes métodos de crecimiento requieren un mayor estudio, a fin de poder controlar la morfología y propiedades de estas estructuras.

El método de evaporación-solidificación descrito en la introducción 4.1.1, apenas se ha empleado en la generación del crecimiento de nanoestructuras de óxidos semiconductores, por lo que los mecanismos que controlan este proceso de síntesis aún no se han estudiado en profundidad. En este trabajo se realiza un extenso estudio de los procesos de crecimiento de nano- y microestructuras de SnO₂ mediante este método de síntesis, teniendo en cuenta la influencia de los diversos parámetros que determinan el crecimiento cristalino. Durante la evolución del proceso de crecimiento, se suceden diferentes etapas descritas al inicio de este capítulo: *evaporación, transporte, deposición y crecimiento*.

Al no emplear agentes externos que pudieran difundirse y contaminar las estructuras así crecidas, éstas suelen presentar una elevada pureza química y perfección estructural. Además, a diferencia de otros métodos de crecimiento que requieren una preparación previa costosa, en nuestro caso el proceso de síntesis es sencillo, al necesitar tan sólo de un material inicial, un horno, un flujo de gas y unas condiciones termodinámicas apropiadas. Una de las características de este proceso de síntesis consiste en que las estructuras resultantes crecen sobre la propia superficie de la muestra, lo que facilita el desarrollo del crecimiento cristalino, evitando además posibles incompatibilidades con los parámetros de red del sustrato. Hasta el momento no se tiene constancia del crecimiento de estas estructuras sobre la propia superficie de la muestra, mediante otros métodos de evaporación térmica. Si bien en el método desarrollado en este trabajo la muestra actúa a la vez como fuente y sustrato, también podrían emplearse sustratos adicionales funcionales. Se ha demostrado experimentalmente que este método posee una elevada eficacia de producción. Además, puede controlarse la morfología de las estructuras así crecidas modificando los parámetros que definen el tratamiento, de modo que aparecen estructuras no observadas empleando otros métodos, como es el caso de los tubos de SnO₂. En ocasiones la consecución del crecimiento de micro- y nanoestructuras es un proceso muy crítico, por lo que exige un elevado control de los parámetros que determinan el tratamiento, lo que

dificulta la reproducibilidad de los resultados. Además se trata de un proceso generalmente lento y que requiere emplear temperaturas elevadas.

En el presente trabajo se han conseguido crecer mediante este método, diferentes nano y microestructuras de SnO₂ en formas tan diversas como tubos, hilos, varillas, y otras más complejas, en función de los parámetros que definan el tratamiento. El análisis mediante XRD demuestra que todas estas estructuras cristalinas corresponden a SnO₂ con una estructura tetragonal rutilo ($a = b = 0.474$ nm, $c = 0.318$ nm). Por lo general las diversas estructuras obtenidas por otros autores, presentan igualmente esta característica fase tetragonal rutilo. Tan sólo en algún caso se han observado cristalizaciones en una fase ortorrómbica^{160, 161} ($a = 0.471$ nm, $b = 0.572$ nm, $c = 0.521$ nm), si bien en estos trabajos esta fase aparece relacionada con regiones muy defectuosas.

El flujo de gas es imprescindible en la consecución del crecimiento cristalino mediante procesos de evaporación-solidificación. En el capítulo anterior se demostró que los tratamientos llevados a cabo en presencia de atmósferas estáticas, sin flujo, no generaron este tipo de crecimiento cristalino. En este trabajo se ha comprobado experimentalmente, que la presencia de un flujo continuo de gas circulando sobre la superficie de las muestras durante el desarrollo de los tratamientos, es la que determina el posterior crecimiento de estructuras alargadas. El tipo de atmósfera empleada condiciona la morfología y propiedades de estas estructuras. Algunos trabajos exponen procesos de síntesis que requieren flujos de atmósferas muy concretas, así por ejemplo Jian et al¹⁶², necesitan atmósferas oxidantes, al emplear Sn como precursor. Sin embargo en nuestro caso el proceso es más eficaz, pues se generan estructuras cristalinas casi con cualquier atmósfera. Hemos comprobado que al utilizar atmósferas dinámicas de aire también crecen estructuras alargadas, sin embargo éstas aparecen claramente más defectuosas debido a la mayor reactividad de la atmósfera empleada. En general, el argón es el gas comúnmente utilizado en la mayoría de los procesos de síntesis, si bien existen igualmente trabajos realizados en atmósferas dinámicas de N₂, H₂, O₂ e incluso mezclas de los anteriores¹⁶³⁻¹⁶⁵. En nuestro caso se han empleado flujos de Ar, debido fundamentalmente a su nula reactividad por tratarse de un gas inerte. De este modo no reaccionará, ni modificará el material transportado. Además, su mayor tamaño frente a otras moléculas como el H₂, también favorece el transporte del material evaporado.

Según diversos autores el caudal de flujo empleado condiciona la morfología de las estructuras resultantes. Los trabajos de Colli et al.¹⁶⁶ analizan el crecimiento de nanoestructuras de CdSe mediante métodos de evaporación, empleando Au como catalizador. Estos estudios proponen que un aumento del flujo favorece el crecimiento de nanocintas en lugar de nanohilos. Al incrementar el flujo empleado durante los tratamientos, aumenta la movilidad de los átomos, favoreciendo así los procesos de transporte y modificando la morfología resultante, siempre que este flujo no sea excesivo. En nuestro trabajo se ha observado como en las regiones más alejadas a la entrada del flujo el crecimiento cristalino se desarrolla de modo más estable. Además al emplear flujos elevados aumenta la concentración de estructuras, que suelen aparecer más completas, mostrando en ocasiones una disposición más compleja. Sin embargo, según nuestros resultados, la variación morfológica depende básicamente de la temperatura a la que se desarrolle el tratamiento.

Por lo general, en la elección de una temperatura óptima, se tendrán en cuenta diversos factores termodinámicos como la temperatura de fusión, la entalpía de formación del material o su presión de vapor. Los resultados expuestos en este trabajo demuestran que la temperatura a la que se desarrolla el tratamiento, siempre inferior a la de fusión del material de partida, condiciona la morfología de las estructuras alargadas así crecidas. Así, mientras a 1400 °C aparecen sobre la superficie de las muestras analizadas estructuras alargadas fundamentalmente tubulares, al elevar la temperatura hasta 1500 °C, éstas desaparecen progresivamente, dando lugar a estructuras en forma de varillas. Según nuestros resultados, este crecimiento comienza a desarrollarse a partir de 1300 °C, mediante la aparición ocasional sobre la superficie de pequeños cristales, que crecen progresivamente de forma anisótropa, hasta conformar estructuras alargadas unidimensionales. En el capítulo anterior, ya se describieron significantes variaciones en las propiedades y morfología de las muestras a temperaturas de sinterizado superiores a los 1200 °C, pero en presencia de atmósferas estáticas. En esta ocasión el proceso de crecimiento no comienza a ser efectivo hasta alcanzar temperaturas superiores a 1300 °C, aproximadamente un 80 % de la temperatura de fusión del material de partida (1650 °C)¹⁵⁹. Por otro lado, temperaturas superiores a 1500 °C podrían generar la aparición de procesos de fusión y vitrificación, como se han observado para otros materiales. Así, atendiendo a nuestros resultados experimentales, puede concluirse que el proceso de crecimiento se optimiza a partir de los 1300-1350 °C. Nuestros resultados coinciden con

los trabajos de Dai et al.¹⁶⁷ y Pan et al.¹⁶⁸, quienes mediante tratamientos a 1350 °C consiguen crecer estructuras alargadas unidimensionales en forma de nanocintas. Otros autores como Lee et al.¹⁶⁹ obtienen a su vez nanohilos de SnO₂ a 1380 °C. Sin embargo en estos casos emplean sustratos de alúmina o silicio, en lugar de la propia superficie del óxido como es nuestro caso, condicionando de este modo la morfología de las estructuras así crecidas. Además, al emplear en nuestro trabajo la propia superficie del material como sustrato, el proceso de crecimiento requiere una menor energía, por lo que se ha conseguido reducir la temperatura necesaria para crecer estas estructuras hasta 1300 °C, sin embargo se ha debido prolongar el tratamiento durante 20 horas. Al aumentar el tiempo durante el que se desarrollan los tratamientos, las estructuras aparecen más completas, puesto que se evapora y deposita una mayor cantidad de material.

Diversos autores han conseguido igualmente reducir la temperatura a la que se inicia el proceso de crecimiento, sustituyendo el material de partida por otros derivados del Sn con menor temperatura de fusión. De este modo Chen et al.¹⁶¹ logran obtener microcintas de SnO₂, mediante tratamientos desarrollados durante 2 horas en Ar a 1000 °C, pero partiendo de SnO, cuya temperatura de fusión es de 1080 °C¹⁵⁹. A su vez, Jian et al.¹⁶², utilizan Sn como precursor, reduciendo en este caso hasta 800 °C la temperatura del tratamiento mediante el que consiguen generar nanohilos y nanocintas. Sin embargo en este último caso deben emplear atmósferas de O₂, y no inertes como en los trabajos anteriores. Algunos autores¹⁷⁰ han conseguido reducir aún más esta temperatura, hasta 700 °C, empleando carbono para activar la reacción inicial.

Por lo tanto, a medida que se reduce el contenido de oxígeno presente en el material inicial, también decrece la temperatura necesaria para activar el proceso de crecimiento de nanoestructuras alargadas de SnO₂ mediante evaporación térmica, al disminuir a su vez las temperaturas de fusión del material usado como precursor. Sin embargo en estos casos, a diferencia del nuestro, se necesitan condiciones muy específicas en las que realizar el tratamiento, pudiendo incluso aparecer otros compuestos estequiométricamente diferentes al SnO₂. Además tan sólo en nuestro trabajo las estructuras resultantes crecen sobre la propia superficie de la muestra.

Hemos comprobado experimentalmente que con frecuencia las estructuras generadas mediante este proceso, comienzan a crecer sobre los bordes de la pastilla tratada. La mayoría de las muestras analizadas en este trabajo presentan una mayor

concentración de estructuras sobre estas regiones, ya que los límites de la muestra poseen una mayor superficie libre siendo a su vez más rugosos y defectuosos, lo que facilita el proceso de deposición, así como el posterior crecimiento cristalino.

En los escasos estudios existentes en la actualidad, el SnO₂ crece habitualmente en forma de nanocintas y nanohilos. En nuestro trabajo, si bien estas estructuras aparecen de forma esporádica, fundamentalmente crecen estructuras alargadas en forma de varillas y tubos. El caso particular de los tubos es de especial interés, de hecho la síntesis de nanoestructuras funcionales comenzó en 1991 con el desarrollo de los nanotubos de carbono ¹⁷¹. Sin embargo, si bien se han conseguido crecer estructuras en forma de tubos a partir de otros óxidos semiconductores (ZnO o IrO₂) ^{172, 173}, hasta la fecha no se tiene constancia de la generación de estructuras tubulares de SnO₂ en gran concentración, como las crecidas y caracterizadas en el presente trabajo. Tan sólo los trabajos de Dai et al. ¹⁶⁰ hacen referencia al desarrollo de tubos de SnO₂, crecidos sobre un sustrato de alúmina, mediante tratamientos a 1100 °C en flujo de N₂, a partir de una mezcla inicial de Sn + SnO. Sin embargo en su caso los nanotubos así crecidos presentan una inusual y defectuosa estructura ortorrómbica. Además no poseen paredes uniformes, ni una sección bien definida, sino que presentan una apariencia defectuosa con oquedades discontinuas en forma de zigzag. Recientemente Sun et al. ¹⁷⁴ también han obtenido microtubos de SnO₂, mediante una técnica de síntesis indirecta. En su caso recubren fibras biológicas de algodón, para después eliminar el interior mediante un tratamiento térmico, quedando tan sólo el recubrimiento de SnO₂ con forma tubular. Sin embargo, por lo general estos tubos muestran una apariencia quebrada y poco uniforme.

En nuestro trabajo se han conseguido crecer tubos bien definidos de un modo controlado y reproducible. La amplia caracterización estructural y luminiscente realizada en este estudio, permitirá aumentar la funcionalidad y aplicaciones de este material en interesantes dispositivos tales como guías de luz, contenedor de moléculas e incluso en reacciones de catálisis. Del estudio realizado en este trabajo se deduce que las condiciones más apropiadas para generar estructuras tubulares de SnO₂ mediante el método evaporación-solidificación corresponden a temperaturas de 1400 °C, tiempos de 10 horas y flujos de argón entre 1.5 y 2.5 l/min. Los micro y nanotubos así crecidos presentan un amplio intervalo dimensional, con longitudes desde las pocas micras hasta incluso varios milímetros. En todos los casos estos tubos mantienen una sección

rectangular, en ocasiones casi cuadrada, y caras laterales uniformes, como corresponde a la fase tetragonal (rutilo), confirmada mediante resultados de XRD. Las dimensiones de las oquedades internas varían igualmente desde los cientos de nanómetros hasta las decenas de micras, en los tubos de mayor tamaño.

Además las superficies internas y externas de las caras laterales de los tubos presentan diferentes morfologías. La superficie externa muestra por lo general una apariencia completa, lisa y uniforme. Sin embargo en el interior se observa una disposición más compleja y en evolución, donde aparecen dos morfologías representativas, compuestas por nanoagujas y nanoescalones. Durante el crecimiento de los microtubos, el único parámetro que afecta de modo desigual al desarrollo de las superficies internas y externas de las caras laterales, es la atmósfera dinámica presente durante el proceso de crecimiento. El flujo de argón afecta de forma más directa a las superficies externas, al encontrarse el interior del tubo más resguardado. En consecuencia las superficies externas aparecen más completas y uniformes, debido a que la presencia de una atmósfera dinámica facilita los procesos de difusión superficial. Del estudio de las primeras etapas de crecimiento cristalino a 1300 °C durante 20 horas, se deduce que las paredes de las incipientes estructuras en evolución comienzan a desarrollarse mediante nanohilos y nanoagujas. De modo que parece existir un proceso análogo de crecimiento tanto para las superficies internas como para las externas, que comienza con el desarrollo inicial de nanoestructuras aciculares que posteriormente se unen conformando las terrazas características de la disposición escalonada. Sin embargo este proceso aparece más suavizado en las caras externas, debido al notable efecto del flujo sobre ellas, favoreciendo por tanto el desarrollo de superficies más uniformes.

El estudio de la evolución de estas superficies durante el desarrollo de las estructuras tubulares requiere de técnicas que permitan alcanzar mayor resolución. Así, en este trabajo también se han analizado las superficies externas de estos tubos mediante técnicas de microscopía de fuerzas atómicas. A pesar de la relevante y completa información a escala nanométrica que ofrece esta técnica, apenas se ha empleado ⁴⁶ en el estudio de nanoestructuras de SnO₂. En nuestro caso, el análisis mediante esta técnica de elevada resolución, confirma que las superficies externas aparecen compuestas por nanohilos, que se unen progresivamente dando lugar a las terrazas que conforman la característica disposición escalonada observada en el desarrollo de los tubos. Por lo

tanto, el proceso de crecimiento de estas superficies externas es similar al observado en el interior de los tubos, sólo que a una escala más reducida, apenas distinguible mediante técnicas de SEM. Según los resultados de AFM estos nanohilos poseen alturas medias de 3 nm y secciones menores de 50 nm, mientras que sus longitudes alcanzan varias micras (relación 1:100). Los nanohilos se desarrollan de modo anisótropo mediante la adición de átomos en su ápice. Durante su crecimiento primero se alargan y posteriormente se ensanchan, hasta unirse con nanohilos adyacentes y conformar estructuras bidimensionales.

Por lo tanto, se demuestra experimentalmente que durante estos tratamientos en presencia de atmósferas dinámicas, la cinética de crecimiento longitudinal mediante nanoestructuras unidimensionales ordenadas es termodinámicamente más favorable.

Nuestros resultados confirman que las estructuras tubulares aparecen inicialmente huecas, para posteriormente rellenarse desde el interior, y no al revés. Los dos tipos de nanoestructuras aparecidas en el interior de los tubos podrían corresponder a diferentes estados de evolución dentro del proceso de crecimiento, según el que las estructuras tubulares se irían rellenando progresivamente. De modo que atendiendo al estado de evolución del tubo analizado, su oquedad interna se irá reduciendo gradualmente, apareciendo en ocasiones una disposición interna cilíndrica de diámetro decreciente. Así en una etapa posterior a mayor temperatura (1500 °C), se generan microvarillas totalmente completas, mostrando nuevamente una sección cuadrangular y caras laterales bien definidas.

Existe una relación entre la energía en superficie y la evolución morfológica de las estructuras resultantes. La energía superficial $E_S(hkl)$, se define como el exceso de energía libre por unidad de área en un determinado plano cristalino. Durante el proceso de crecimiento, el cristal tiende a minimizar su energía en superficie, reduciendo el área de las caras cuyo desarrollo requiera más energía. La variación de este parámetro con la orientación de las superficies, determina la apariencia tridimensional en equilibrio del material. Según el modelo de Wulff¹⁷⁵, la distancia de cada cara al centro del cristal es proporcional a su energía superficial, además tan sólo podrán desarrollarse aquellas caras con orientaciones termodinámicamente favorables. De modo que desde un punto de vista energético, las direcciones de crecimiento más probables en el caso de las

estructuras alargadas de SnO₂ serán la [101] y la [001], sin embargo esta última tan sólo se ha observado en las nanovarillas analizadas en los trabajos de Paraguay et al.⁴⁶. Entre los diferentes análisis termodinámicos encontrados en la bibliografía, destacan los completos estudios realizados por Beltrán et al.⁸⁵, quienes concluyen que la dirección de crecimiento más probable de las nanocintas analizadas en su caso, sería la [101]. Estos resultados teóricos y experimentales concuerdan con las direcciones de crecimiento referidas por diversos autores, tanto en el caso de nanocintas¹⁶⁷ como de nanohilos^{176, 170}, mediante técnicas de HRTEM y SAED (*Selective Area Electron Diffraction*). Por tanto, teniendo en cuenta estos resultados, en el caso de las estructuras tubulares de sección cuadrangular analizadas en este trabajo, la dirección de crecimiento más probable correspondería a la [101].

Según Xu et al.⁴⁸, las caras laterales con mayor probabilidad de desarrollarse en el caso de estructuras orientadas según la dirección [101], serían las correspondientes a los planos (110) y (101). Sin embargo, teóricamente éstas caras deben formar entre sí un ángulo de 84.8°. En nuestro caso las estructuras analizadas presentan una sección rectangular, de modo que las caras laterales que las conformen deberán ser ortogonales. Por lo tanto, atendiendo a diferentes estudios termodinámicos^{169, 172, 177}, y teniendo en cuenta las reglas de crecimiento de las construcciones de Wulff, las superficies laterales con mayor probabilidad de conformar las estructuras tubulares corresponderían a los planos (010) y (10-1). En la siguiente figura se presenta un modelo de crecimiento de microtubos de SnO₂ con cristalización tetragonal rutilo.

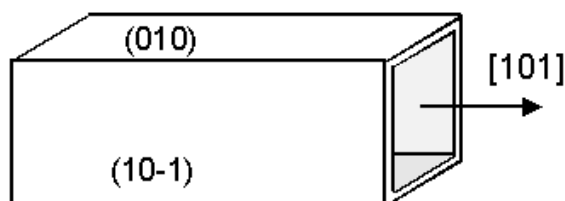


Figura 4.48. Modelo de crecimiento de un microtubo, orientado según la dirección [101] y compuesto por caras laterales (010) y (10-1).

Los trabajos de Dai et al.¹⁶⁷ sobre nanocintas de SnO₂, incluyen un modelo de crecimiento, confirmado mediante resultados de SAED y HRTEM, según el cual las caras estrechas de las nanocintas corresponderían a las orientaciones (010) (0-10) y las

anchas a (10-1) (-101). Estos resultados pueden extrapolarse a las caras laterales de los tubos analizadas en nuestro caso. Existen además otros trabajos, como los realizados por Wang et al.¹⁷⁰ sobre nanohilos de SnO₂, que igualmente apoyan la validez de nuestro modelo de crecimiento.

A lo largo de este trabajo se han realizado diferentes *tratamiento dobles*, con la intención de estudiar las diversas etapas que componen el proceso de crecimiento, así como para analizar la influencia de la presencia de un sustrato orientado. Se ha comprobado que el material evaporado durante el segundo ciclo de estos tratamientos se deposita y crece en forma de láminas sobre las superficies iniciales de las estructuras crecidas durante el primer ciclo, que actúan como sustratos. En este caso, al modificar las condiciones iniciales, predomina el crecimiento bidimensional, sobre el unidimensional observado durante los tratamientos simples. Además la concentración de defectos así como las propiedades características de estos nuevos sustratos en función de su orientación cristalográfica, condicionan el posterior crecimiento diferenciado, ya que no todos los planos poseen idénticas cinéticas de crecimiento. De este modo, los elementos estructurales y de simetría contenidos en la superficie cristalina inicial, deben ejercer cierto control sobre el desarrollo y la morfología de las posteriores estructuras crecidas sobre ella.

En el caso de que los sustratos consistan en los cristales poliédricos crecidos en el interior de las muestras tratadas en aire a 1500 °C, se ha observado como las caras *laterales* se recubren a mayor velocidad, mientras que las *piramidales*, de apariencia escalonada, conllevan un proceso de crecimiento más lento. Esta diferencia en la cinética de crecimiento asociada provoca que en ocasiones comiencen a desarrollarse estructuras tubulares.

Estas caras laterales {110}, {100} presentan una mayor superficie libre, facilitando así la deposición y crecimiento de nuevas capas sobre ellas. Estos planos coinciden con algunas de las caras laterales propuestas en el modelo de crecimiento de los tubos. Diversos estudios microtopográficos realizados mediante técnicas de STM en UHV¹⁷⁸, también observan una mayor densidad de escalones en las caras (101), que en nuestro caso corresponden con las denominadas piramidales.

Las características cristalquímicas de cada orientación cristalina (elementos de simetría, distribución de enlaces...) controlarán el posterior crecimiento sobre sus

superficies, lo que conducirá a una amplia variedad de comportamientos cristalográficos, como los observados en el presente trabajo. Por lo tanto los efectos que provoca la existencia de un sustrato previo no sólo se observan en la microtopografía resultante, sino también en la cinética y efectividad de los mecanismos de crecimiento.

Por otra parte hemos comprobado mediante estos tratamientos dobles como las estructuras tubulares resisten tratamientos de hasta 1400 °C, sin modificar considerablemente sus propiedades morfológicas, lo que amplía sus posibles aplicaciones.

También se ha comprobado que las regiones de estas superficies a partir de la que comienzan a desarrollarse estructuras alargadas, coinciden con zonas defectuosas. Así en nuestro caso, los bordes irregulares de las pastillas tratadas, son las regiones donde el crecimiento cristalino sucede de manera más efectiva. Además la presencia de dislocaciones y otros defectos pueden generar lugares donde el crecimiento se vea favorecido termodinámicamente. Los completos estudios termodinámicos desarrollados por Porter et al.¹⁷⁹ y Jena et al.¹⁸⁰ sugieren que la presencia de defectos o impurezas, permite reducir la energía libre de activación del proceso de crecimiento. De este modo regiones como fronteras de grano, intercaras o dislocaciones podrían favorecer los procesos de deposición y crecimiento durante los métodos de evaporación-solidificación. Es bien sabido que existen modelos de crecimiento¹⁸¹ según los que la existencia de defectos, en concreto la presencia de dislocaciones helicoidales, desempeñan un papel fundamental en el crecimiento cristalino, puesto que favorecen el desarrollo de un crecimiento en espiral en torno al núcleo de la dislocación. Esta región defectuosa facilita la deposición y el crecimiento normal a la superficie. Por lo tanto la presencia de estas regiones defectuosas en los sustratos podría favorecer en ocasiones el crecimiento normal a la superficie observado durante el segundo ciclo de estos tratamientos.

Los resultados de AFM completan el análisis morfológico de las muestras sometidas a tratamientos dobles. Mediante estos tratamientos, el crecimiento en superficie ya no es fundamentalmente filiforme como anteriormente, sino que en esta ocasión se favorece el crecimiento bidimensional. Los sustratos iniciales se completan mediante el crecimiento epitaxial de varias monocapas que los recubren, apareciendo ocasionalmente microislas piramidales. Estas estructuras pueden ser precursoras del crecimiento normal a la superficie, así como centros de nucleación de nuevas

estructuras. Las propiedades de la superficie que actúa como sustrato, así como las condiciones termodinámicas, condicionan este crecimiento bidimensional. Existen diversos modelos de crecimiento que permiten describir el comportamiento observado en las imágenes de elevada resolución adquiridas mediante AFM. Así mientras en modelo de Frank Van der Merwe propone un crecimiento de monocapas homogéneo y bidimensional, el modelo de Volmer-Weber describe un crecimiento tridimensional mediante islas que coalescen para acabar formando monocapas, como en ocasiones hemos observado sobre la superficie del SnO₂. En nuestro caso parece más aplicable el modelo de Stranski-Krastanov según el que inicialmente se desarrollan una o varias monocapas en forma de láminas, para después crecer nanoislas sobre ellas, como así se observa en algunas de las imágenes de AFM mostradas en este trabajo.

En este trabajo se han conseguido crecer recubrimientos delgados sobre los sustratos precursores. Sin embargo también existen estudios donde el SnO₂ se deposita sobre otros sustratos como Pt (111) ¹⁸², o en los que actúa como sustrato sobre el que crecen diferentes materiales ¹⁸³. Por lo tanto, mediante estos tratamientos dobles se amplían las aplicaciones de este material, pudiendo ser utilizado como sustrato para activar reacciones de catálisis o sobre el que realizar recubrimientos del mismo o diferentes materiales. Estos recubrimientos epitaxiales y películas delgadas poseen aplicaciones en células solares y dispositivos optoelectrónicos. Las disposiciones porosas nanoestructuradas observadas en nuestro trabajo podrían emplearse en sensores de gases y dispositivos fotónicos.

En la actualidad el SnO₂, posee unas elevadas expectativas de aplicación en dispositivos optoelectrónicos cuyo desarrollo requiere una completa caracterización de sus propiedades ópticas. La técnica de catodoluminiscencia puede aportar relevante información que complete este estudio. En el capítulo anterior se desarrolló un amplio análisis de las propiedades de luminiscencia de muestras de óxido de estaño sinterizadas en atmósferas estáticas. Estos resultados y conclusiones servirán en esta ocasión para comprender las propiedades de las nano- y microestructuras caracterizadas en el presente capítulo. Las estructuras alargadas presentan una señal de luminiscencia compuesta tan sólo por las tres emisiones básicas descritas en el capítulo anterior (emisión naranja 1.94 eV, verde 2.25 eV y azul 2.58 eV). La intensidad relativa con la que cada una de estas emisiones contribuye a la señal de CL total, varía en función del tratamiento específico mediante que el se haya obtenido cada estructura. Así en el caso

de los microtubos generados a 1400 °C dominan las emisiones naranja y azul, mientras que en la microvarillas crecidas a 1500 °C, aparece fundamentalmente la emisión verde. Sin embargo, en todos los casos analizados, estas estructuras alargadas presentan una señal de CL considerablemente más intensa que la relativa al resto de la superficie.

A pesar de considerarse el SnO_2 como un excelente material con reconocidas aplicaciones en guías de luz, filtros o dispositivos de lógica óptica integrada, apenas existen trabajos de caracterización de este tipo de nano- y microestructuras realizados mediante técnicas de luminiscencia. Tan sólo recientemente Calestani et al.¹⁸⁴ han analizado nanocintas y nanohilos de SnO_2 empleando técnicas de CL y PL. Estas nanoestructuras presentan de nuevo una intensa señal luminiscente, compuesta por una amplia banda visible con dos contribuciones centradas en 2.17 eV (570 nm) y 2.69 eV (460 nm). Del mismo modo, los completos trabajos de fotoluminiscencia (PL) desarrollados por Faglia et al.¹⁸⁵ sobre nanocintas de SnO_2 , reflejan la existencia de dos emisiones centradas en 2.11 eV (587 nm) y 2.40 eV (517 nm), cuya intensidad decrece mediante tratamientos en atmósferas de NO_2 . En ambos casos, asocian estas emisiones con niveles de defectos relacionados con vacantes de oxígeno o intersticiales de Sn, si bien en nuestro caso sería la banda naranja (1.94 eV) la que se asociaría a la presencia de V_O . Además, al igual que en nuestro trabajo, sus resultados tampoco reflejan la emisión del borde de banda del SnO_2 .

En nuestro caso, los microtubos generados a 1400 °C presentan además una emisión claramente dominante, centrada en 1.94 eV (640 nm). En el capítulo anterior se relacionó esta banda naranja con la presencia de vacantes de oxígeno, sin embargo desaparecía tras sinterizar a temperaturas superiores a 1300 °C en atmósferas estáticas. En esta ocasión, al emplear un flujo continuo de argón durante el desarrollo del tratamiento, esta emisión característica se mantiene incluso a temperaturas de 1400 °C, si bien desaparece de nuevo al realizar tratamientos a 1500 °C. Por lo tanto, los tratamientos en atmósferas dinámicas de argón a 1400 °C favorecen el desarrollo de nano- y microestructuras tubulares, en las que se mantiene y multiplica la presencia de estos defectos donadores (V_O) característicos del óxido de estaño, responsables de la emisión naranja. Algunos autores, como Ponce et al.¹³⁹ han observado como muestras de SnO_2 pierden oxígeno al tratarse a temperaturas elevadas en presencia de Ar, resultados que coincidirían con el aumento en la intensidad relativa de la banda naranja asociada a las vacantes de oxígeno, observados en nuestros espectros.

En el caso de los microtubos descritos en el apartado 4.2.1, cabe señalar el peculiar comportamiento luminiscente diferenciado en función de la superficie interna o externa de sus caras laterales. Según se discutió anteriormente, el flujo continuo presente durante el desarrollo de los tratamientos, afecta de modo desigual a las superficies internas y externas de los tubos. Este efecto provoca que la morfología resultante difiera entre ambas superficies, generando por consiguiente una desigual distribución de defectos responsable de las propiedades de luminiscencia diferenciadas. En general la superficie interna, donde se observa una disposición nanométrica escalonada o acicular, presenta una intensa luminiscencia centrada en 2.58 eV (emisión azul). En el capítulo anterior se asoció esta emisión a defectos estructurales o estequiométricos, intrínsecos del material. Por otro lado, las superficies externas, apreciablemente más lisas y uniformes, presentan además una banda naranja relacionada con la presencia de vacantes de oxígeno, centrada en torno a 1.94 eV, característica de estas estructuras tubulares. Este comportamiento luminiscente se ha observado sobre la práctica totalidad de los tubos analizados, de modo que puede considerarse representativo y reproducible. Por lo tanto los tubos se comportan como nano- o microlinternas, al mostrar su interior una señal de luminiscencia considerablemente más intensa. Si bien este comportamiento podría relacionarse con fenómenos ópticos, los análisis de algunas estructuras fracturadas refutan esta hipótesis. En estos casos particulares se observó directamente como las superficies internas presentaban una mayor intensidad de CL asociada, por lo que este comportamiento puede considerarse inherente a los tubos.

Los resultados obtenidos mediante CL, reflejan una mayor concentración de vacantes de oxígeno en las superficies externas de los tubos, donde el flujo de argón afecta de manera más directa. Estos defectos apenas aparecerían en el interior de los tubos, menos expuestos al flujo, puesto que no se observa la emisión naranja asociada. De este modo la atmósfera dinámica de argón presente durante los tratamientos estaría relacionada con la generación de vacantes de oxígeno. En el capítulo anterior se concluyó que las transiciones responsables de la emisión naranja poseen una probabilidad de recombinación mayor que las de la emisión azul. Por lo tanto, al no observar esta emisión naranja en el interior de los tubos, la concentración de vacantes de oxígeno en estas regiones internas debe ser muy reducida. Sin embargo estos defectos (V_O) sí aparecen en las caras externas, de modo que en consecuencia se reduce la emisión azul (2.58 eV), de menor probabilidad de recombinación radiativa. A diferencia

de la emisión naranja, la azul necesita densidades de excitación elevadas, de modo que el hecho de aparecer dominando el espectro de CL en el interior de los tubos, incluso al emplear potenciales aceleradores de 12 kV, indica la elevada presencia de los defectos responsables de esta emisión azul en las superficies internas de los tubos, así como la aparentemente nula contribución de los asociados a la emisión naranja. Se ha comprobado que esta luminiscencia diferenciada entre las superficies internas y externas de los tubos está relacionada con niveles de defectos asociados a la superficie, puesto que al emplear potenciales aceleradores de 12 kV, mediante los que se logra una menor profundidad de penetración, se observa un comportamiento similar. La elevada relación superficie-volumen que presentan las nanoestructuras generadas en el interior de los tubos, potenciarían la contribución de los centros radiativos responsables de esta emisión que puede relacionarse con defectos estequiométricos o estructurales asociados a recombinaciones radiativas muy eficientes.

Por tanto el análisis de la señal de luminiscencia llevado a cabo en este trabajo refleja que en el interior de las estructuras tubulares, apenas aparecen vacantes de oxígeno, puesto que no se observa contribución alguna de la emisión naranja. Esto provocaría que junto a las propiedades de luminiscencia, el interior y el exterior de estos tubos presentasen además diferentes propiedades eléctricas. Como se discutió en el capítulo anterior, las propiedades de conducción del SnO₂ se hallan estrechamente ligadas a la presencia de vacantes de oxígeno. De este modo las superficies externas de los microtubos analizados en este trabajo presentarían una mayor conductividad que las superficies internas, siendo estas últimas prácticamente aislantes. De este modo los microtubos podrían aplicarse en dispositivos que requieran que el interior quede aislado eléctricamente. Si bien en el presente trabajo no se han comprobado estas propiedades, la confirmación de este comportamiento podría ampliar significativamente las aplicaciones del SnO₂. Por lo tanto, la existencia de propiedades ópticas y eléctricas diferenciadas entre el interior y el exterior de estos tubos, permitirá ampliar la funcionalidad de estas estructuras en dispositivos tales como guías de luz, transistores coaxiales, contenedores o de catálisis selectiva.

A pesar de su reducida dimensionalidad, el análisis de estas estructuras no presenta fenómenos de confinamiento cuántico detectables mediante técnicas de CL, al no poseer las dimensiones adecuadas. Sin embargo los trabajos de otros autores como

Lee et al.⁸¹ sí reflejan este desplazamiento de la emisión del borde de banda hacia mayores energías, si bien en su caso las nanoestructuras analizadas corresponden a nanocristales de SnO_2 actuando a modo de puntos cuánticos. Esta modulación de la emisión en función del tamaño de los nanocristales posee aplicaciones en láseres de ultravioleta.

Los cristales de elevado tamaño cuyas caras laterales actúan como sustrato en algunos de los tratamientos dobles presentan una luminiscencia característica con una emisión centrada en 2.25 eV. Esta emisión verde es claramente dominante, apareciendo ocasionalmente la azul, y desapareciendo la emisión naranja, al reducirse la concentración de vacantes. Sin embargo los segundos tratamientos realizados en flujo de argón, no sólo recuperan esta emisión naranja, sino que además la multiplican. El material depositado durante el segundo ciclo del tratamiento en flujo de argón es el responsable de esta recuperación en la emisión naranja, antes desaparecida. De este modo, mediante un segundo tratamiento se han conseguido realizar recubrimientos epitaxiales con los que modificar el comportamiento luminiscente e incluso eléctrico del material. De nuevo la emisión dominante tras estos tratamientos es la emisión naranja. Sin embargo atendiendo a las diferentes orientaciones de las caras precursoras que actúan como sustrato (laterales o piramidales), aparecen dos morfologías con diferente luminiscencia asociada.

Al igual que se estudió en el capítulo anterior, las emisiones verde (2.25 eV) se asocia a las caras laterales, mientras que la azul (2.58 eV) estaría relacionada con las caras piramidales dispuestas en los extremos. Esta emisión azul estaría relacionada con algún tipo de defectos característicos de planos como el (111), mucho más rugosos que los (110) o (100). Los diferentes planos cristalográficos asociados a las caras de estas estructuras, presentan una morfología, polaridad y distribución de defectos características, que no sólo particularizan sus propiedades de luminiscencia, sino también su comportamiento eléctrico o la sensibilidad ante diferentes atmósferas. De nuevo se cumple que en las caras más completas domina la emisión naranja mientras que en las escalonadas y más defectuosas aparece además la emisión azul, al igual que ocurría en el estudio de la señal de CL asociada a los tubos.

Capítulo 5

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE DE MICRO- Y NANOESTRUCTURAS DE TiO_2

5.1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se desarrolló y analizó el crecimiento de nano- y microestructuras alargadas de SnO_2 mediante procesos de evaporación-solidificación en presencia de una atmósfera dinámica. En esta ocasión se ha tratado de corroborar la

eficacia y aplicabilidad de este método de crecimiento cristalino, empleándolo en la obtención de micro- y nanoestructuras de óxido de titanio. De esta forma se amplía y completa el estudio de las características que determinan el desarrollo de este proceso de síntesis.

En la elección del TiO_2 se ha tenido en cuenta la similitud entre sus propiedades y características estructurales, frente a las del SnO_2 analizado en el capítulo anterior. Además el óxido de titanio es uno de los compuestos investigados con mayor profusión en el área de física de superficies, empleándose en ocasiones como modelo para el estudio de otros óxidos semiconductores. En concreto, las propiedades del TiO_2 han sido ampliamente investigadas durante las últimas décadas, debido fundamentalmente a sus múltiples y demostradas aplicaciones en diversos campos científicos. En la actualidad el desarrollo de micro- y nanoestructuras de TiO_2 posee gran relevancia debido a su utilidad en aplicaciones relacionadas con sensores de gases ¹⁸⁶, dispositivos ópticos ^{187, 188}, biomateriales ¹⁸⁹, procesos de fotocátalisis ¹⁹⁰ o fotodisociación de agua y conversión fotoelectroquímica ¹⁹¹⁻¹⁹³. Además, su elevada constante dieléctrica le convierte en uno de los posibles materiales capaces de reemplazar al SiO_2 en dispositivos MOSFET ²⁴. Incluso posee aplicaciones en spintrónica ²² a pesar de no ser un material magnético, puesto que puede transformarse en ferromagnético al doparse con una pequeña cantidad de Co. En el desarrollo de todas estas aplicaciones es importante mejorar y optimizar los procesos de crecimiento, así como investigar las novedosas propiedades de las micro- y nanoestructuras resultantes. Nuestro trabajo trata de aportar información adicional con la que completar estos objetivos.

Este capítulo se divide en dos apartados:

- En el primero se crecen y caracterizan micro- y nanoestructuras de TiO_2 generadas a partir de polvo de TiO_2 .
- En el segundo apartado, las estructuras se obtienen a partir de polvo de TiN , analizando por tanto las variaciones inducidas en el proceso de crecimiento, así como en las propiedades de las nanoestructuras de TiO_2 resultantes, al modificar el material precursor. De este modo se intenta optimizar el método de síntesis, introduciendo además el dopado de las nanoestructuras con nitrógeno.

En ambos casos los tratamientos se han realizado en presencia de atmósferas dinámicas, controlando la temperatura, el tiempo y el caudal de flujo empleado. Las micro- y nanoestructuras de TiO₂ resultantes han sido caracterizadas mediante técnicas de microscopía electrónica (SEM), análisis de rayos X (XRD y EDX) y medidas de catodoluminiscencia (CL).

5.2. MUESTRAS SINTERIZADAS A PARTIR DE TiO₂

En este primer apartado se describen muestras elaboradas a partir de dos tipos de polvo de TiO₂, uno en fase *rutilo* y otro en fase *anatasa* (Aldrich Chem. 99.9 %). De este modo se intenta comprobar si el proceso de crecimiento de nanoestructuras de TiO₂ depende de la fase cristalina empleada como material precursor, puesto que existen diferencias entre la microestructura y propiedades características de ambas fases.

El desarrollo del proceso de evaporación-solidificación descrito en el capítulo anterior, entraña en esta ocasión mayor dificultad debido a la elevada temperatura de fusión del óxido de titanio ¹⁹⁴ (1840 °C). Por este motivo, se han desarrollado tratamientos simples, dobles y escalonados a temperaturas comprendidas entre 980 °C y 1500 °C y durante tiempos de hasta 30 horas. Todos los tratamientos térmicos realizados en este primer apartado han sido desarrollados en presencia de flujo de argón.

5.2.1. Caracterización morfológica y estructural

Inicialmente se han caracterizado mediante XRD, muestras del polvo sin tratar, correspondientes a las dos fases del TiO₂ empleadas como material precursor. En la figura 5.1 se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras en fase rutilo y anatasa, ambas con estructura tetragonal. De este modo se identifican los diversos máximos de intensidad característicos de cada una de las fases.

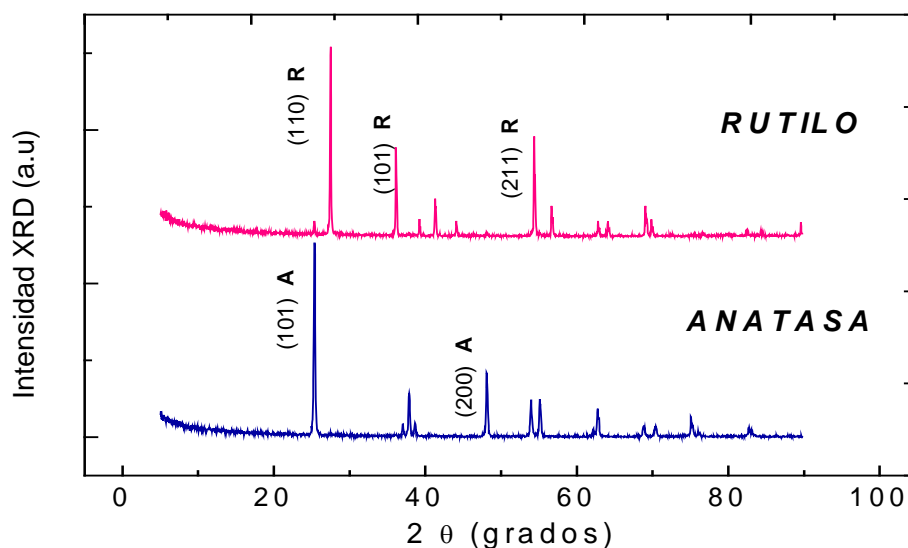


Figura 5.1. Espectros de difracción de rayos X de polvo de TiO_2 correspondiente a las fases rutilo y anatasa.

En la figura 5.1 se aprecia que el espectro de XRD del polvo de TiO_2 rutilo, tan sólo presenta los máximos de intensidad característicos de esta fase, asociados a los planos cristalográficos (110), (101) y (211), identificados en el correspondiente difractograma. Por otra parte, en el difractograma correspondiente al polvo de TiO_2 anatasa, los picos dominantes corresponden a los planos (101) y (200), representativos de esta fase, igualmente identificados en la figura 5.1.

El análisis mediante XRD no revela en ningún caso la presencia de alguna otra fase de TiO_2 , como la brooquita, así como tampoco se observan en el polvo inicial óxidos de titanio de diferente estequiometría al TiO_2 .

- Tratamientos simples

Partiendo de estos dos tipos de polvo inicial, se han fabricado por compresión pastillas, posteriormente sometidas a tratamientos de sinterizado en flujo de argón a temperaturas de 980 °C y 1500 °C, durante 10 horas. De nuevo se ha empleado la espectroscopia por difracción de rayos X (figura 5.2) en la caracterización de las muestras.

Los procesos desarrollados a partir de polvo en fase anatasa requieren cierta energía adicional para completar el cambio de fase a rutilo, lo que provoca la necesidad de emplear tiempos y temperaturas superiores para obtener comportamientos similares a los observados partiendo del polvo en fase rutilo. La mayoría de los tratamientos analizados en este capítulo han sido desarrollados a temperaturas muy elevadas, por lo general de 1500 °C. A estas temperaturas las muestras tan sólo presentan la fase rutilo independientemente del material empleado como precursor, como así confirman los resultados de XRD. Por lo tanto, debido a que se han utilizado temperaturas superiores a las requeridas en el cambio de fase anatasa-rutilo, así como a la analogía de los resultados finales independientemente de la fase inicial empleada, en los siguientes apartados tan sólo se presentan los resultados experimentales obtenidos sobre muestras sinterizadas a partir de polvo de TiO_2 en fase rutilo.

En la figura 5.2 se analiza la evolución de las muestras crecidas partiendo de polvo de TiO_2 en fase rutilo. Los correspondientes diagramas de difracción de rayos X confirman que tras los tratamientos desarrollados a 980 °C, el TiO_2 mantiene su estructura tetragonal rutilo inicial, caracterizada por los máximos de intensidad asociada a los planos cristalográficos (110) y (101) y (211), ya observados en la figura 5.1. El tratamiento de sinterizado a 1500 °C tan sólo provoca un aumento de las intensidades relativas a los planos (111) y (301), en detrimento de los planos (101) y (211), anteriormente dominantes.

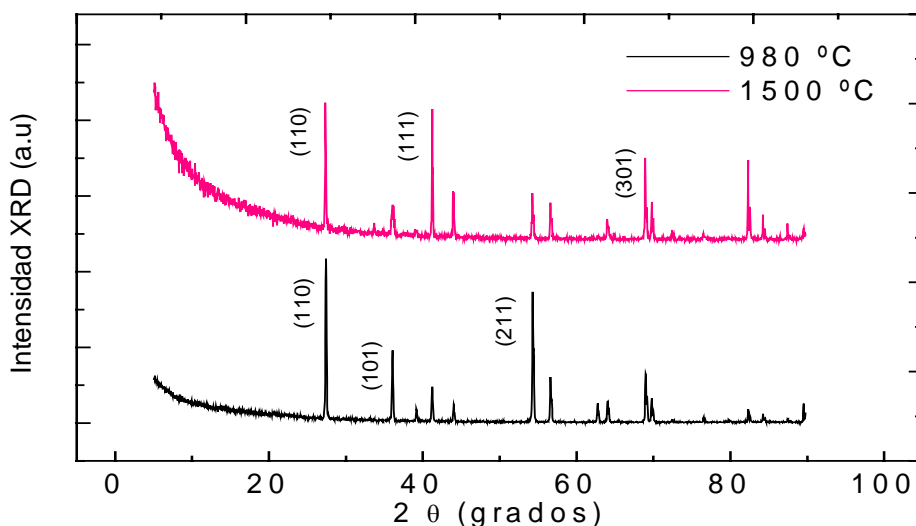


Figura 5.2. Espectros de difracción de rayos X adquiridos sobre muestras sinterizadas a 980 °C y 1500 °C a partir de polvo de TiO_2 en fase rutilo.

En las siguientes imágenes se analiza la evolución morfológica de las muestras de TiO_2 (rutilo), en función de las diversas condiciones en las que se desarrolla el tratamiento.

En primer lugar, a medida que se eleva la temperatura empleada durante los tratamientos térmicos, aumenta el grado de sinterización de la superficie de las muestras. Sin embargo, apenas se aprecian cambios morfológicos relevantes en la topografía superficial hasta alcanzar temperaturas de $1500\text{ }^\circ\text{C}$. En la imagen de la figura 5.3 se observa la superficie de una de las muestras tratadas durante 10 horas a $1500\text{ }^\circ\text{C}$, en flujo de argón. Esta superficie presenta una apariencia compacta, compuesta por granos micrométricos de diferentes tamaños separados mediante fronteras de grano bien definidas. En general los granos presentan dimensiones elevadas, superiores a $50\text{ }\mu\text{m}$, llegando incluso a alcanzar las $100\text{ }\mu\text{m}$. En la imagen de la figura 5.3 se aprecia además como algunos de estos granos, marcados con una flecha, comienzan a mostrar una incipiente apariencia facetada, no observada a temperaturas inferiores.

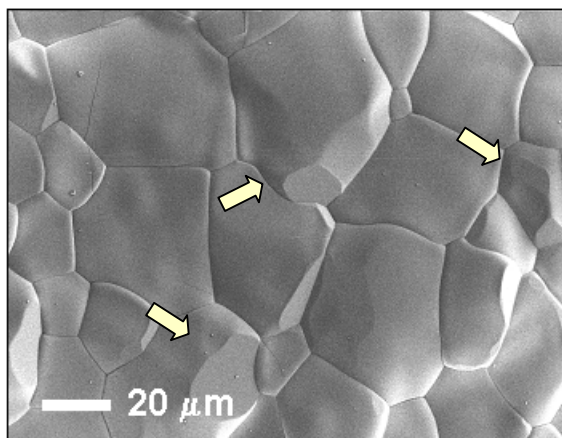


Figura 5.3. Imagen de SEM adquirida sobre la superficie de una muestra de TiO_2 rutilo tratada a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 horas en flujo de argón.

A temperaturas superiores a $1500\text{ }^\circ\text{C}$, más cercanas a la temperatura de fusión, posiblemente comenzarían a suceder procesos de crecimiento de nano- y microestructuras, como los observados en el capítulo anterior para el SnO_2 . Sin embargo, el horno empleado en el desarrollo de los tratamientos no permite alcanzar temperaturas por encima de $1500\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que en esta ocasión se ha optado por analizar la evolución morfológica de las muestras tras prolongar el tiempo durante el

que se realizan los tratamientos. En el capítulo anterior ya se demostró el modo en el que este parámetro condiciona el proceso de crecimiento. Por lo tanto, se han repetido los tratamientos iniciales a 1500 °C en flujo de argón, pero prolongándolos en esta ocasión durante 20 y 30 horas. Los resultados se presentan en las imágenes de la figura 5.4.

Mediante tratamientos de 20 horas (figura 5.4 a), se consigue continuar el proceso iniciado durante las primeras 10 horas de sinterizado, según el cual algunos granos comenzaban a mostrar una apariencia facetada (figura 5.3). Estos nuevos tratamientos más prolongados generan sobre la superficie un gran número de estructuras poliédricas con tamaños de hasta 20 μm . Estas microestructuras cristalinas poseen caras bien definidas, si bien no presentan una apariencia alargada.

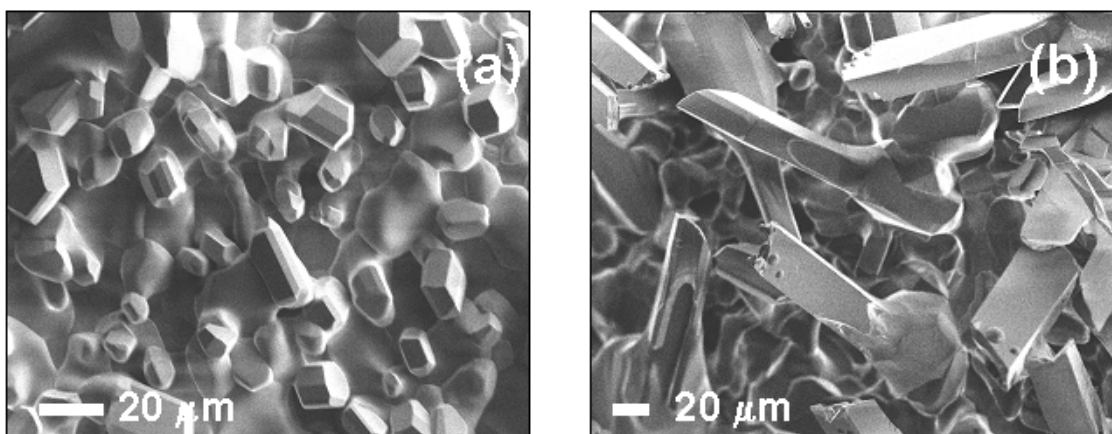


Figura 5.4. Imágenes de SEM mostrando la superficie de muestras de TiO_2 sinterizadas en flujo de argón a 1500 °C durante 20 (a) y 30 horas (b).

Al prolongar el tratamiento durante 30 horas (figura 5.4 b), los cristales crecidos sobre la superficie durante las primeras 20 horas, continúan desarrollándose, llegando a alcanzar tamaños de hasta 100 μm . Estas estructuras aparecen en mayor concentración sobre los bordes de la pastilla tratada, al igual que ocurría en el caso del SnO_2 . En esta ocasión las estructuras poliédricas comienzan a desarrollar una apariencia alargada, a diferencia de las mostradas en la imagen de la figura 5.4 (a).

En las imágenes de la figura 5.5 se muestran algunas de las diferentes estructuras alargadas crecidas mediante los tratamientos a 1500 °C durante 30 horas. En general estas estructuras compactas presentan geometría tetragonal, como corresponde a la fase rutilo observada mediante XRD. En ocasiones, el extremo final de estas microvarillas muestra una apariencia más delgada en forma de aguja, como la observada en la imagen de la figura 5.5 (b). Este apéndice final alcanza por lo general longitudes de varias micras y secciones submicrométricas.

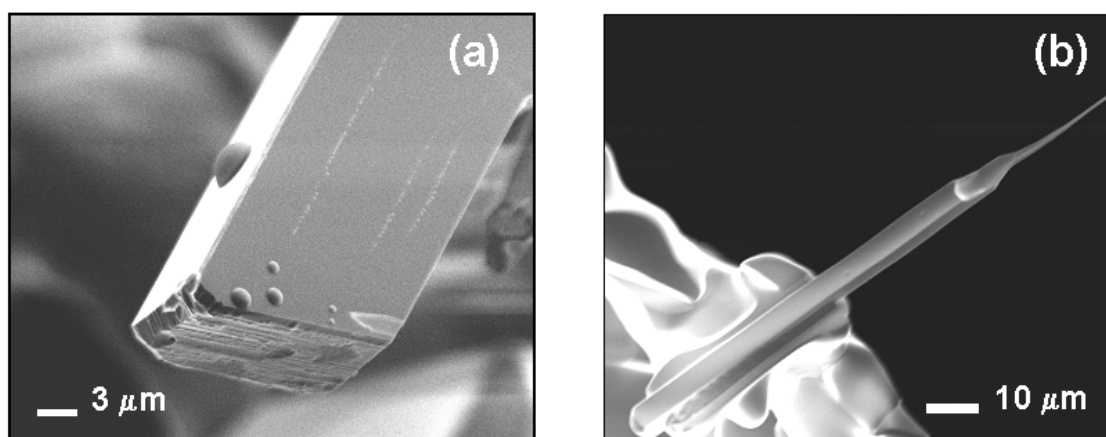


Figura 5.5. Imágenes de SEM de microestructuras alargadas de TiO_2 generadas mediante tratamientos a 1500 °C durante 30 horas en flujo de argón.

- Tratamientos dobles y escalonados

Con la intención de optimizar el proceso de crecimiento de estructuras alargadas de TiO_2 se han desarrollado tratamientos dobles (*TD*) y escalonados (*TE*), cuya eficacia quedó demostrada en el capítulo anterior. De este modo se han realizado nuevos tratamientos sobre el TiO_2 (rutilo) inicial, descritos en la figura 5.6, dando lugar a dos nuevos tipos de muestras:

- *Muestra TD:* M0-1500(5h) + 1500 (10h)-Ar fl
- *Muestra TE:* M0-1500(5h) – 1375 (15 h)- Ar fl

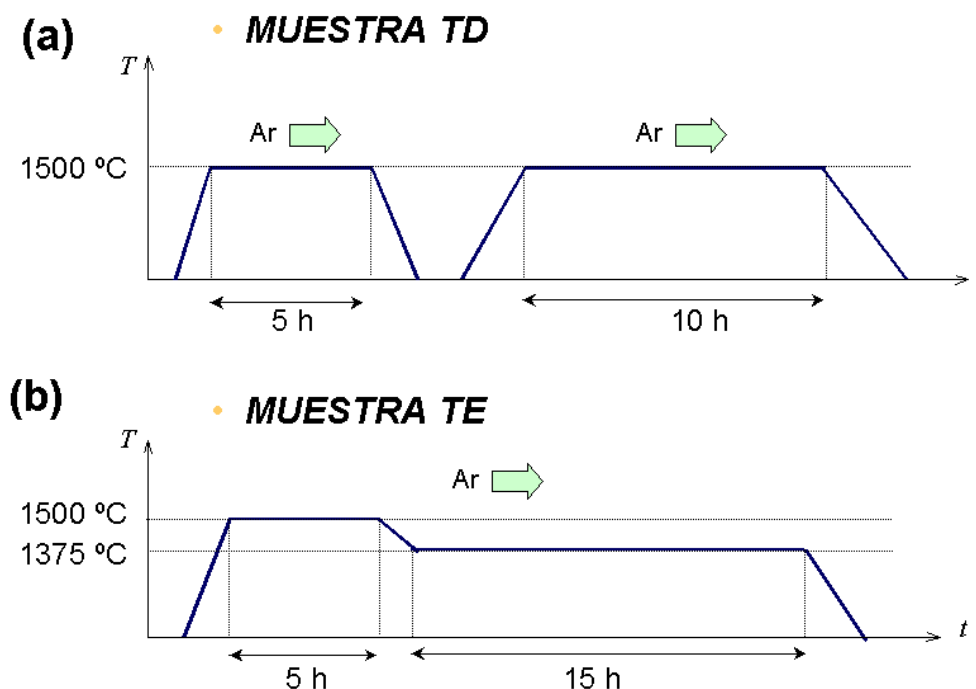


Figura 5.6. Esquema de los diferentes tratamientos dobles (a) y escalonados (b) con los que se han generado las muestras TD y TE.

• Muestra TD

Las tratamientos a los que se han sometido estas muestras constan de dos ciclos térmicos consecutivos desarrollados ambos a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y en presencia de un flujo controlado de argón. La muestra se enfría a temperatura ambiente entre ambos ciclos, como se representa en la figura 5.6 (a). El primer ciclo se prolonga durante 5 horas, mientras que el segundo lo hace durante 10 horas. Mediante estos tratamientos dobles desarrollados en flujo de argón, se consigue generar una característica apariencia escalonada sobre los granos que conforman la superficie de la muestra, como se observa en la imagen de la figura 5.7. En esta ocasión, el material evaporado durante el segundo ciclo del tratamiento se deposita y crece sobre los granos parcialmente facetados desarrollados durante el ciclo inicial (figura 5.3), favoreciendo de este modo el crecimiento bidimensional escalonado. El elevado tamaño de estos granos precursores que actúan como sustrato, facilita el proceso de crecimiento ordenado desarrollado durante el segundo ciclo.

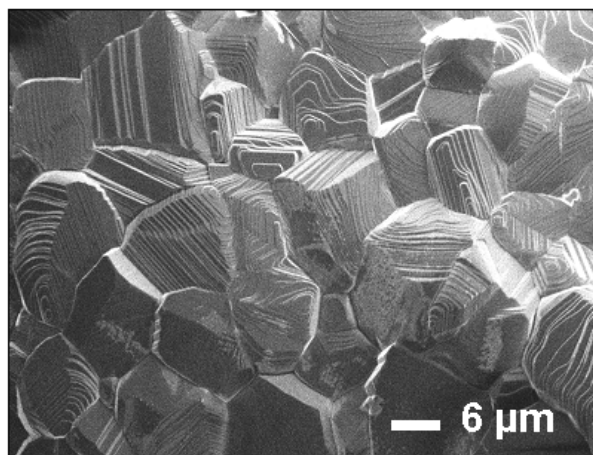


Figura 5.7. Imagen de SEM adquirida sobre la superficie de la muestra TD.

Este crecimiento estratificado se observa a lo largo de toda la superficie de la muestra, por lo que puede considerarse un comportamiento generalizado, representativo de estos tratamientos dobles. Las siguientes imágenes muestran algunos detalles de las estructuras escalonadas generadas mediante estos tratamientos. En la imagen de la figura 5.8 (a) se aprecia como algunas de estas estructuras escalonadas se componen de hasta 50 o más escalones apilados, con alturas medias de 100 nm. Al observar la imagen detalladamente (figura 5.8 b), se aprecia que el crecimiento escalonado se desarrolla en espiral, de modo que cada escalón está conectado con los adyacentes. Por lo tanto, el frente de crecimiento que completa los sucesivos escalones avanza girando en torno a un eje común normal a la superficie de las terrazas.

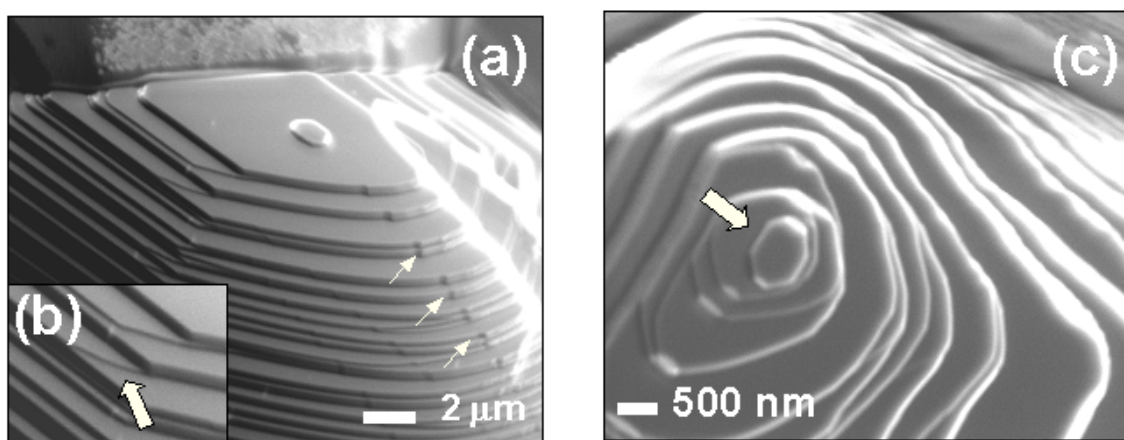


Figura 5.8. Imágenes de SEM mostrando las estructuras escalonadas generadas en la superficie de muestras TD.

Durante este proceso de crecimiento helicoidal, pueden aparecer irregularidades que modifiquen la apariencia final de estas estructuras. En la figura 5.8 (a) se observan varias muescas, marcadas en la imagen con tres flechas, que se repiten periódicamente en el borde de cada uno de los sucesivos escalones que conforman la estructura.

Debido a este crecimiento escalonado helicoidal, las estructuras piramidales aparecen culminadas por pequeñas islas poligonales situadas sobre el ápice del eje central común. Estas pequeñas estructuras, como la marcada con una flecha en la imagen de la figura 5.8 (c), poseen dimensiones en superficie inferiores a $1\text{ }\mu\text{m}$, mientras que su altura media no supera los 100 nm .

- ***Muestra TE***

En esta ocasión no se han realizado dos ciclos térmicos completos consecutivos, sino que se ha desarrollado un único tratamiento escalonado en el que se han empleado dos temperaturas diferentes. De este modo se mantiene una temperatura inicial de $1500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas, para posteriormente reducirla hasta $1375\text{ }^\circ\text{C}$, prolongando esta última etapa durante 15 horas (figura 5.6 b).

En las anteriores imágenes (figura 5.4) se observó como al aumentar el tiempo durante el que se prolongan los tratamientos aparecían multitud de estructuras poliédricas de elevado tamaño sobre la superficie de la muestra. En esta ocasión, se ha intentado modificar el proceso de crecimiento con la intención de generar estructuras más estrechas y alargadas. Durante las primeras 5 horas del tratamiento a $1500\text{ }^\circ\text{C}$, aparecen sobre la superficie de la muestra granos de elevado tamaño sobre los que en ocasiones se distingue una apariencia facetada. Al reducir en este punto la temperatura hasta $1375\text{ }^\circ\text{C}$, el proceso de crecimiento continúa su evolución, pero se evapora y deposita una menor cantidad de material. Parte de este material, genera nuevamente estructuras escalonadas similares a las observadas en las anteriores *muestras TD*. Sin embargo, debido a la menor temperatura empleada en esta ocasión, el crecimiento bidimensional no es tan generalizado. Tan sólo las regiones termodinámicamente favorables serán propensas a continuar el crecimiento cristalino, restringiendo por tanto el desarrollo normal del proceso de evaporación-solidificación.

Además, en esta ocasión se observan sobre la superficie estructuras alargadas con una mayor relación longitud-grosor, como las mostradas en las imágenes de la

figura 5.9. Estas microvarillas de paredes lisas y definidas alcanzan longitudes de hasta $100\ \mu\text{m}$, mientras que sus dimensiones laterales se hallan en torno a las $3\ \mu\text{m}$. Sin embargo, no aparecen en gran concentración sobre la superficie de la muestra, sino que se distribuyen de un modo disperso y desordenado.

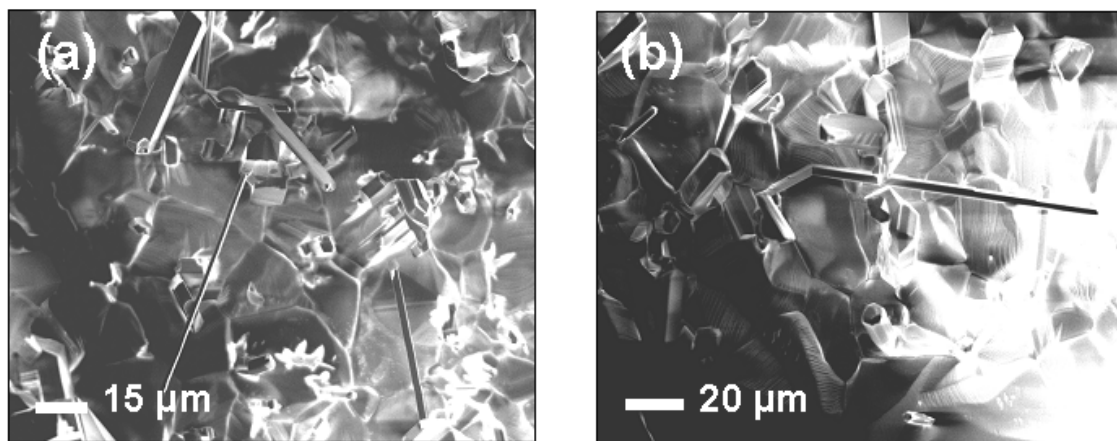


Figura 5.9. Imágenes de SEM mostrando las microvarillas crecidas sobre la superficie de la muestra TE.

Al analizar en detalle la base sobre la que crecen las microvarillas, se aprecia como éstas comienzan a desarrollarse sobre los vértices de estructuras escalonadas similares a las mostradas en las imágenes de la figura 5.8. En la figura 5.10 (a) se observa una de estas estructuras escalonadas, sobre cuyo vértice comienzan a distinguirse las primeras etapas del incipiente crecimiento de estructuras alargadas. Las dimensiones de los escalones micrométricos que conforman la estructuras piramidales disminuyen gradualmente de tamaño a medida que crecen estratificadamente, de modo que el último escalón presenta por lo general un superficie de menos de $500\ \text{nm}$ de lado. Estas regiones corresponderían a puntos de nucleación termodinámicamente favorables al crecimiento cristalino.

En la imagen de la figura 5.10 (b), se muestra una etapa posterior, en la que ha crecido una microvarilla a partir del vértice de una estructura escalonada precursora. Esta microvarilla de $9\ \mu\text{m}$ de longitud y $2\ \mu\text{m}$ de lado, presenta una sección rectangular y caras laterales bien definidas.

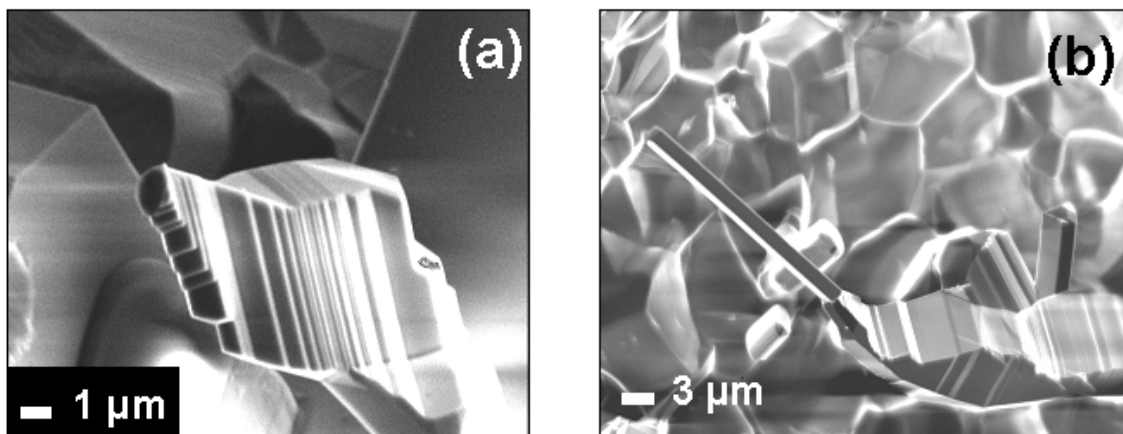


Figura 5.10. Imágenes de SEM de estructuras escalonadas (a) y una de las microvarillas (b) desarrolladas sobre la superficie de la muestra TE.

En ocasiones aparecen sobre la superficie microvarillas que presentan dimensiones aún más reducidas. Así, en la imagen de la figura 5.11 (a) se muestra una varilla de 5 μm de longitud y 900 nm de lado, crecida mediante este mismo tratamiento escalonado. Sin embargo, junto a estas microvarillas también aparecen sobre la superficie de la muestra otras estructuras igualmente alargadas, pero con diferente morfología. Éste es el caso de la microplaca mostrada en la figura 5.11 (b), que presenta un grosor aproximado de 300 nm. Estas estructuras aparecen sobre la superficie en menor concentración.

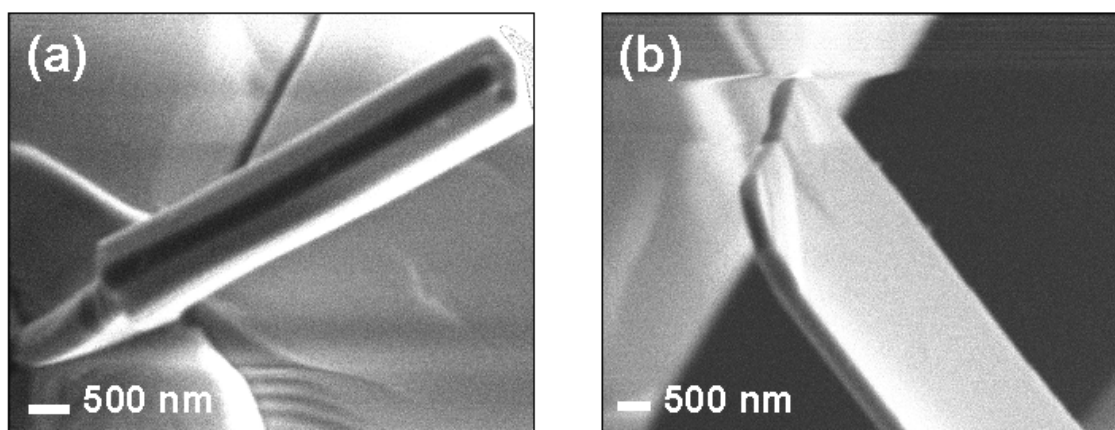


Figura 5.11. Imágenes de SEM mostrando una microvarilla (a) y una microplaca (b) generadas sobre la superficie de la muestra TE.

De este modo, se observa como mediante tratamientos escalonados en flujo de argón, se consiguen generar microestructuras alargadas de TiO_2 con diferentes morfologías. Sin embargo el desarrollo de estos tratamientos entraña mayor dificultad y la concentración en la que las estructuras aparecen sobre la superficie no es tan elevada como en el caso del SnO_2 .

5.2.2. Resultados de catodoluminiscencia

En la adquisición de los espectros de CL mostrados en este apartado se ha empleado el dispositivo experimental descrito en el capítulo 2, utilizando temperaturas de 80 K y potenciales aceleradores entre 18 y 20 kV. En esta ocasión, la mayoría de los espectros se han adquirido mediante un fotomultiplicador con conteo de fotones, debido a la débil señal de CL que presentan las muestras analizadas.

En primer lugar, se ha analizado el espectro de CL característico del polvo inicial de TiO_2 (rutilo) sin tratar. En el espectro de la figura 5.12 se aprecia que tan sólo presenta emisión de catodoluminiscencia en la región visible del espectro electromagnético, centrada en torno a 2.40 eV.

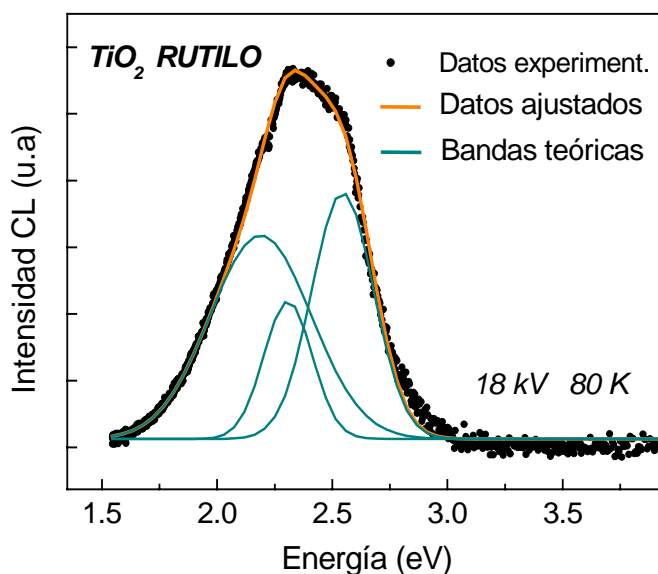


Figura 5.12. Espectro de CL adquirido a 18 kV y 80 K sobre el polvo inicial de TiO_2 rutilo, mostrando además un ajuste a bandas tipo gaussianas.

En la figura se incluye además un ajuste de los datos experimentales a bandas tipo gaussianas, realizado con el programa *Peak Fit*, que resulta en tres bandas principales de emisión centradas en 2.19 eV, 2.30 eV y 2.55 eV. Debido a la elevada eficiencia de las recombinaciones radiativas responsables de estas emisiones, en el espectro de CL no aparece la emisión característica del borde de banda del TiO_2 en fase rutilo, teóricamente centrada en 3.05 eV¹².

- Tratamientos simples

En la imagen de la figura 5.13 se presentan los espectros de CL adquiridos sobre muestras sinterizadas durante 10 horas a temperaturas de 980 °C y 1500 °C en flujo de argón. En primer lugar se observa como la emisión de CL de las muestras sinterizadas varía drásticamente respecto a la del polvo de TiO_2 (rutilo) inicial. El proceso de sinterizado provoca la aparición de una nueva e intensa emisión dominante en el rango del infrarrojo cercano, centrada en 1.52 eV. Por otro lado, la emisión visible centrada en 2.40 eV característica del polvo de TiO_2 inicial, se reduce ostensiblemente mediante estos tratamientos térmicos, llegando casi a desaparecer (figura 5.13 a). Su intensidad relativa es ahora entre 15 y 50 veces inferior a la de la nueva emisión del infrarrojo cercano, por lo que apenas se distingue en el espectro de la figura 5.13 (a). Para posibilitar su estudio se ha ampliado la región visible del espectro total (figura 5.13 b).

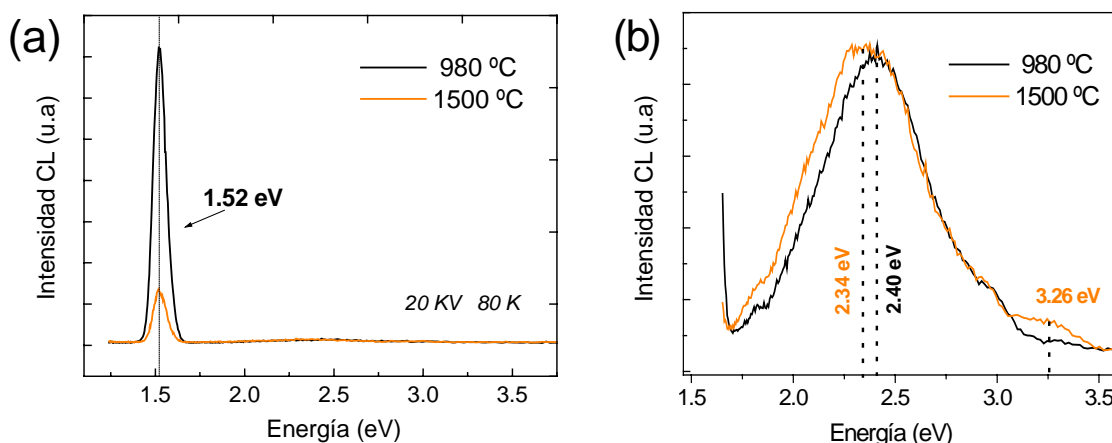


Figura 5.13. Espectros de CL adquiridos sobre muestras de TiO_2 sinterizadas a diversas temperaturas. En la figura (b) se muestra un detalle de la región visible del espectro de la figura (a).

Al aumentar la temperatura a la que se desarrolla el tratamiento de sinterizado desde 980 °C hasta 1500 °C, se reduce gradualmente la intensidad de la señal total de CL, fundamentalmente la relativa a la nueva emisión centrada en 1.52 eV. En los espectros de la figura 5.13 (a) se observa como esta emisión es considerablemente más intensa en las muestras sinterizadas a 980 °C. Los espectros de CL se han repetido variando la temperatura de la muestra y el potencial acelerador, sin embargo tampoco en estos casos se ha observado ningún desplazamiento del máximo de emisión, ni modificación alguna en la composición de esta banda centrada en 1.52 eV.

En la figura 5.13 (b) se muestra un detalle de la región visible del espectro total (figura 5.13 a), donde se aprecia como la emisión visible centrada en 2.40 eV apenas se ve afectada por el tratamiento de sinterizado en flujo de argón al que se ha sometido la muestra. El análisis de estos espectros tan sólo señala un débil desplazamiento del máximo de emisión hacia menores energías, a medida que aumenta la temperatura a la que se desarrolla el tratamiento térmico. Además cabe señalar la aparición de una nueva y débil emisión centrada en 3.26 eV en el espectro de CL de las muestras sinterizadas a 1500 °C, temperatura a la que comenzaban a aparecer estructuras poliédricas sobre la superficie de la muestra (figura 5.3). Mediante estos tratamientos desarrollados a mayor temperatura, igualmente se reduce débilmente la intensidad relativa de esta emisión visible, si bien los espectros mostrados en la figura 5.13 (b) han sido normalizados para comparar de un modo más notable las variaciones en la señal de CL.

En el apartado anterior, se observó como el tiempo durante el que se prolongaba el tratamiento térmico condicionaba la apariencia final de las muestras sinterizadas a 1500 °C. Concretamente, mediante tratamientos de 30 horas se conseguían generar sobre la superficie de la muestra estructuras poliédricas de elevado tamaño (figura 5.5). En la figura 5.14 (a) se presentan los espectros de CL adquiridos sobre estas muestras sinterizadas a 1500 °C durante 10, 20 y 30 horas. A su vez, en la figura 5.14 (b), se muestran los espectros normalizados para poder apreciar de un modo más visible las intensidades relativas de las diferentes bandas de emisión. En primer lugar, en la figura 5.14 (a) se aprecia como al prolongar el tiempo durante el que se realiza el sinterizado se reduce la intensidad total de la señal de CL, fundamentalmente la relativa a la emisión centrada en 1.52 eV. Un comportamiento similar sucedía al elevar la temperatura de sinterizado (figura 5.13 a). Al mismo tiempo, la emisión visible centrada

en 2.40 eV comienza a hacerse más relevante a medida que decrece la intensidad relativa de la emisión centrada en 1.52 eV, lo que parece indicar la existencia de un proceso competitivo entre estas dos emisiones.

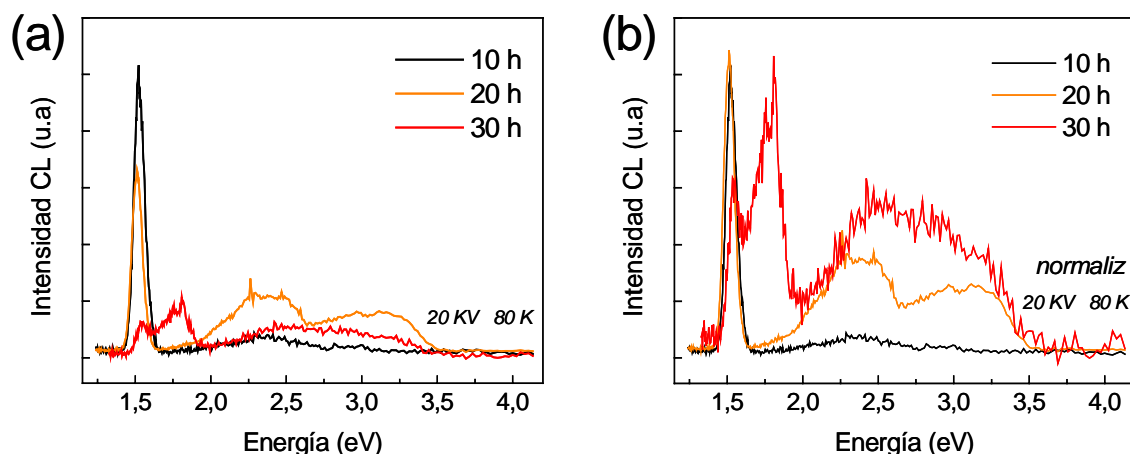


Figura 5.14. Espectros de CL adquiridos sobre muestras de TiO_2 sinterizadas durante 10, 20 y 30 horas. En la figura (b) se presentan los espectros normalizados.

Al prolongar los tratamientos durante 30 horas, se observa en el espectro de CL la aparición de una nueva y estrecha emisión centrada en 1.80 eV, mientras que la anteriormente dominante, centrada en 1.52 eV, reduce su intensidad considerablemente. Mediante estos tratamientos aparecían gran cantidad de estructuras poliédricas sobre la superficie de las muestras (figura 5.5), de modo que a medida que los granos se van facetando y crecen nuevas estructuras cristalinas, decrece la emisión de CL, fundamentalmente la centrada en 1.52 eV, a la vez que aparece una nueva banda de emisión centrada en 1.80 eV (*banda roja*), no observada hasta ahora en este trabajo, ni anteriormente por otros autores.

- Tratamientos dobles y escalonados

En este apartado se estudia la luminiscencia correspondiente a las *muestras TD* y *TE* (figura 5.6) sobre cuyas superficies se han generado estructuras escalonadas y alargadas en forma de microvarillas y microplacas. La señal de CL de estas muestras es muy débil por lo que los espectros de CL se han adquirido empleando un fotomultiplicador con conteo de fotones.

En la figura 5.15 (a) se presenta el espectro de CL representativo de la denominada *muestra TD*, sometida al tratamiento doble descrito en la figura 5.6.(a). Mediante este tratamiento se consiguió generar el crecimiento de estructuras escalonadas sobre la superficie (figura 5.7). El espectro de CL correspondiente a esta muestra es muy similar al adquirido sobre la tratada a 1500°C durante 30 horas (figura 5.14). De nuevo aparece una intensa emisión centrada en 1.80 eV que domina el espectro. Sin embargo en esta ocasión, esta emisión roja (1.80 eV) es más intensa y estrecha, permitiendo por tanto estimar con mayor exactitud sus características. En el espectro de la figura 5.15 (a) también se observan, aunque con menor intensidad, las emisiones visible (2.40 eV) y del infrarrojo cercano (1.52 eV), anteriormente referidas en los espectros de la muestra tratada 30 horas a 1500°C . Por lo tanto apenas existen variaciones entre las propiedades de luminiscencia de ambas muestras, si bien éstas presentan diferente morfología. En los espectros de la figura 5.15 (a) también se ha incluido como referencia el espectro de CL del polvo inicial de TiO_2 (rutilo) sin tratar, para comprobar de este modo como la emisión visible tan sólo varía su intensidad relativa mediante los tratamientos de sinterizado.

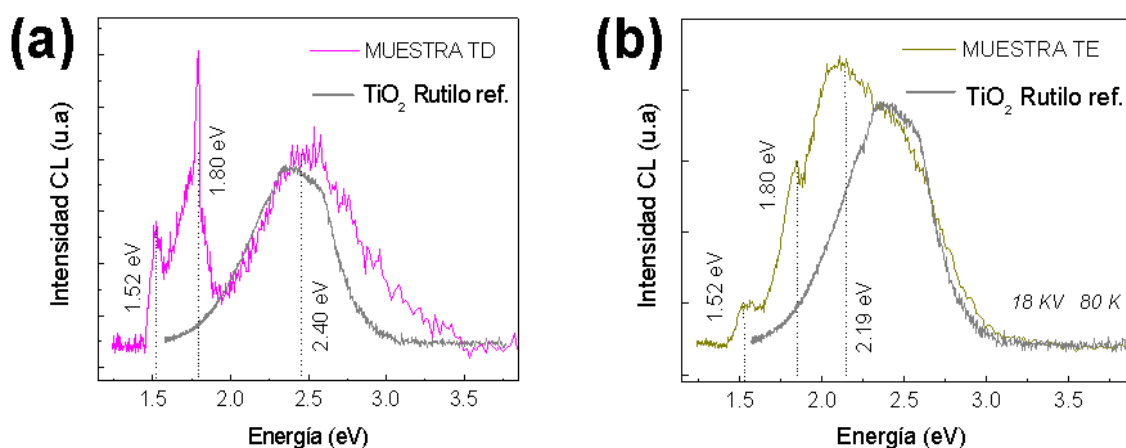


Figura 5.15. Espectros de CL adquirido a 18 kV y 80 K sobre las muestras *TD* (a) y *TE* (b). En la figura se incluye además como referencia el espectro del polvo de TiO_2 inicial.

En la figura 5.15 (b) se presenta el espectro de CL adquirido sobre la *muestra TE*, en la que se consiguieron crecer microestructuras alargadas (figura 5.9). Su espectro característico está compuesto de nuevo por las emisiones centradas en 1.52 eV , 1.80 eV y 2.40 eV , ya observadas en las anteriores muestras. Sin embargo en esta

ocasión, las emisiones menos energéticas centradas en 1.52 eV y 1.80 eV, no son las que dominan el espectro de CL. A diferencia de las muestras anteriores, la emisión visible es la que presenta una mayor intensidad relativa. Concretamente, de entre las diferentes emisiones que componen esta compleja emisión visible, la centrada en 2.19 eV, es la que muestra una mayor intensidad de CL.

En resumen, las nano- y microestructuras de TiO₂ generadas mediante estos tratamientos en flujo de argón, presentan tres emisiones principales. Una compleja emisión en el visible centrada en 2.40 eV, y dos estrechas emisiones centradas en 1.80 eV y 1.52 eV.

5.3. MUESTRAS SINTERIZADAS A PARTIR DE TiN

En este apartado se analizan muestras elaboradas a partir de polvo de nitruro de titanio. De este modo se investigan las variaciones inducidas en los procesos de evaporación-solidificación responsables del crecimiento de nanoestructuras de TiO₂, al modificar el material precursor.

Inicialmente el material de partida (TiN) presenta un característico color marrón terroso. Sin embargo, a medida que la muestra se oxida durante el desarrollo de los tratamientos térmicos, este color se aclara gradualmente hasta asemejarse finalmente al blanco característico del TiO₂. Los procesos de oxidación responsables de la generación de óxido de titanio comienzan en la superficie de las muestras, que generalmente presenta un color más claro que el interior. De nuevo se han realizado tratamientos simples y escalonados, mediante los que se han conseguido crecer nanoestructuras de TiO₂, analizando en este apartado su morfología, composición y luminiscencia.

5.3.1. Caracterización morfológica y estructural

Inicialmente se han estudiado muestras generadas mediante tratamientos simples, con la finalidad de analizar de un modo más sencillo los procesos de

generación de nanoestructuras de TiO_2 . Posteriormente se analizan las muestras resultantes de tratamientos escalonados. Las temperaturas elegidas para realizar estos tratamientos son inferiores a las empleadas en el apartado anterior, donde la muestra inicial correspondía a polvo de TiO_2 . En esta ocasión deben tenerse en cuenta los procesos de descomposición del TiN inicial a temperaturas entre $350\text{ }^\circ\text{C}$ y $450\text{ }^\circ\text{C}$, causados por la pérdida de nitrógeno.

- Tratamientos simples

A medida que se eleva la temperatura a la que se realiza el tratamiento térmico, el TiN inicial se transforma progresivamente en TiO_2 , como así demuestran los resultados de XRD. Mediante los difractogramas de rayos X realizados sobre muestras sinterizadas a temperaturas entre $700\text{ }^\circ\text{C}$ y $1150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 horas en flujo de argón (1.5 l/min), se ha conseguido analizar la evolución del proceso de oxidación del material inicial, así como la composición de las estructuras resultantes.

En la figura 5.16 se muestran los espectros de XRD adquiridos sobre el polvo de TiN inicial, así como sobre muestras de TiN sometidas a tratamientos térmicos realizados a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

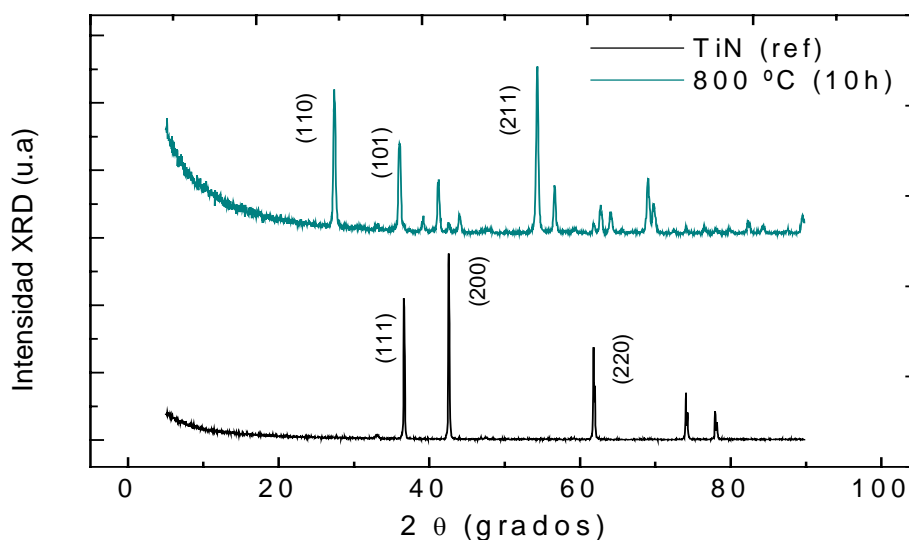


Figura 5.16. Espectros de difracción de rayos X de muestras sinterizadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ a partir de TiN . Además se incluye como referencia el espectro del polvo inicial de TiN .

El TiN inicial presenta una estructura cúbica centrada en las caras, caracterizada por máximos de intensidad difractada asociada a los planos (111), (200) y (220), convenientemente identificados en el difractograma de la figura 5.16. Sin embargo, a medida que se eleva la temperatura del tratamiento de sinterizado, los espectros de XRD comienzan a mostrar sensibles variaciones respecto al del polvo de TiN inicial. Al realizar los tratamientos a una temperatura de 800 °C, aparecen en el espectro de XRD los picos representativos de la fase rutilo del TiO_2 asociados a los planos (110), (101) y (211), mientras que por primera vez no se observan los correspondientes al TiN precursor. Por lo tanto a 800 °C se completa el proceso de oxidación responsable de la transformación de TiN a TiO_2 (rutilo).

En base a los resultados de XRD, se ha analizado mediante SEM la morfología de las muestras de TiN tratadas a temperaturas de 800 °C cuya superficie aparece completamente oxidada. También se han estudiado muestras sinterizadas a temperaturas de 700 °C y 900 °C con las que completar el análisis de las etapas previas y posteriores a la oxidación del TiN inicial. Estas muestras se denominarán:

- *Muestra 7TSA* : M0-700 °C (10h)- Ar fl
- *Muestra 8TSA* : M0-800 °C (10h)- Ar fl
- *Muestra 9TSA* : M0-900 °C (10h)- Ar fl

- ***Muestra 7TSA***

A esta temperatura los espectros de XRD comienzan a evidenciar de forma aún muy débil, los primeros indicios de oxidación responsables de la generación de TiO_2 . La superficie de estas muestras presenta una apariencia poco compacta, compuesta por pequeños granos de dimensiones generalmente submicrométricas. Sin embargo, ocasionalmente aparecen agrupaciones de estructuras granulares de mayor tamaño, como las mostradas en la imagen de la figura 5.17. Éstas presentan una superficie lisa y una apariencia ovalada con dimensiones aproximadas de 6 μm , que las diferencia del resto de la superficie.

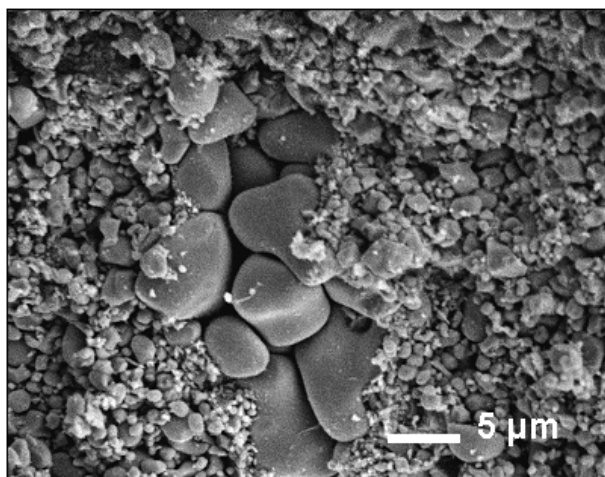


Figura 5.17. Imagen de SEM de la superficie de una muestra 7TSA.

- **Muestra 8TSA**

Al elevar la temperatura a la que se desarrolla el tratamiento hasta 800 °C, se observan cambios apreciables en la morfología superficial de las muestras, cuyos correspondientes difractogramas de XRD demuestran la presencia de TiO_2 en fase rutilo (figura 5.16). En esta ocasión la superficie de las muestras presenta una apariencia más porosa, donde esporádicamente se aprecia el crecimiento de nanoestructuras alargadas en forma de nanohilos, como los marcados con una flecha en la figura 5.18 (a). Estos nanohilos, cuyas longitudes no superan 1 μm, crecen fundamentalmente sobre las estructuras granulares de gran tamaño anteriormente descritas en la imagen 5.17, o en regiones próximas.

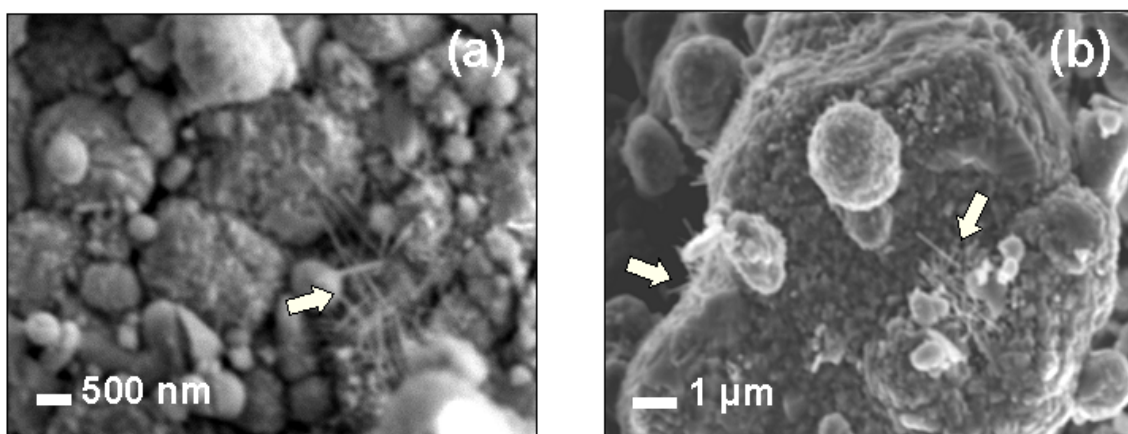


Figura 5.18. Imágenes de SEM de la superficie de la muestra 8TSA, mostrando la aparición de nanohilos de TiO_2 .

En la imagen de la figura 5.18 (b) se muestra un detalle de una de estas estructuras granulares. Se aprecia que si bien a 700 °C su superficie aparecía lisa y uniforme (figura 5.17), en esta ocasión presenta una apariencia porosa e irregular probablemente debida a los procesos de oxidación sucedidos a 800 °C, corroborados por los resultados de XRD. Además en algunas regiones de la superficie de estas estructuras pueden distinguirse las primeras etapas de crecimiento de nanohilos aún en desarrollo (marcados con una flecha en la figura 5.18 b).

- ***Muestra 9TSA***

Al aumentar hasta 900 °C la temperatura a la que se desarrollan los tratamientos, no se observan nanohilos sobre la superficie de las muestras, que en esta ocasión presenta una apariencia aún más porosa. Por lo tanto, mediante tratamientos realizados a temperaturas superiores a 800 °C se inhibe el crecimiento de nanoestructuras alargadas. Estas muestras completamente oxidadas evolucionan de forma similar a como lo harían las sinterizadas a partir de polvo de TiO_2 .

- *Tratamientos escalonados*

En el apartado anterior se observó como los tratamientos simples realizados a 800 °C durante 10 horas en flujo de argón, generan el crecimiento de nanohilos sobre la superficie de la muestra. Sin embargo estos nanohilos aparecen de forma esporádica, en una concentración muy débil. Con la intención de elevar el número de nanoestructuras crecidas sobre la superficie de estas muestras sinterizadas a partir de TiN , se han realizado tratamientos escalonados como los descritos en la figura 5.19. La primera etapa de estos tratamientos se desarrolla a 400 °C, puesto que teóricamente los procesos de oxidación del TiN comienzan a suceder entre 350 °C y 450 °C ³. Mediante estos tratamientos se han generado las siguientes muestras, cuya morfología se describe a continuación.

- *Muestra 8TEA*: (M0-400 °C(3h) – 800 °C(10h)-Ar fl)
- *Muestra 9TEA*: (M0-400 °C(3h) – 900 °C(10h)-Ar fl)

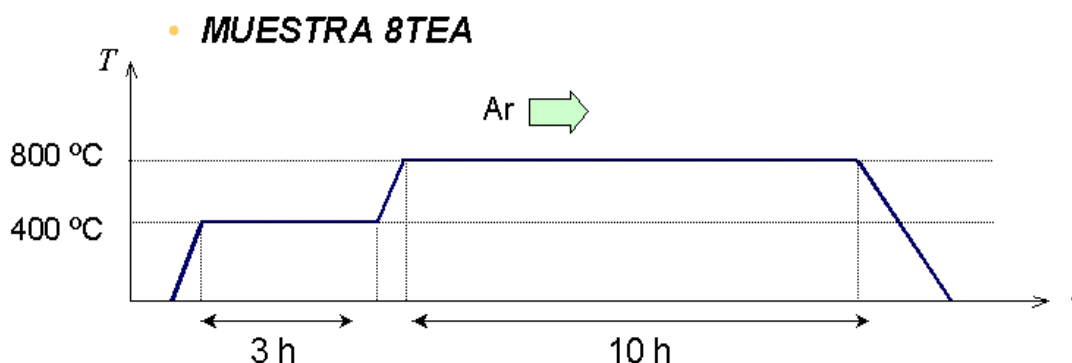


Figura 5.19. Esquema del tratamiento empleado en la generación de la muestra 8TEA.

• **Muestra 8TEA**

La segunda etapa de estos tratamientos se desarrolla a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, al haber demostrado mediante los tratamientos simples, que esta temperatura es la más apropiada para generar el crecimiento de nanohilos de TiO_2 . A diferencia de los tratamientos simples, en esta ocasión la superficie de las muestras sometidas a estos tratamientos escalonados aparece totalmente cubierta por un gran número de nanoestructuras alargadas. En la imagen de la figura 5.20 (a) se aprecia la elevada concentración en la que aparecen estas nanoestructuras, demostrando así la eficacia de producción de este método de síntesis.

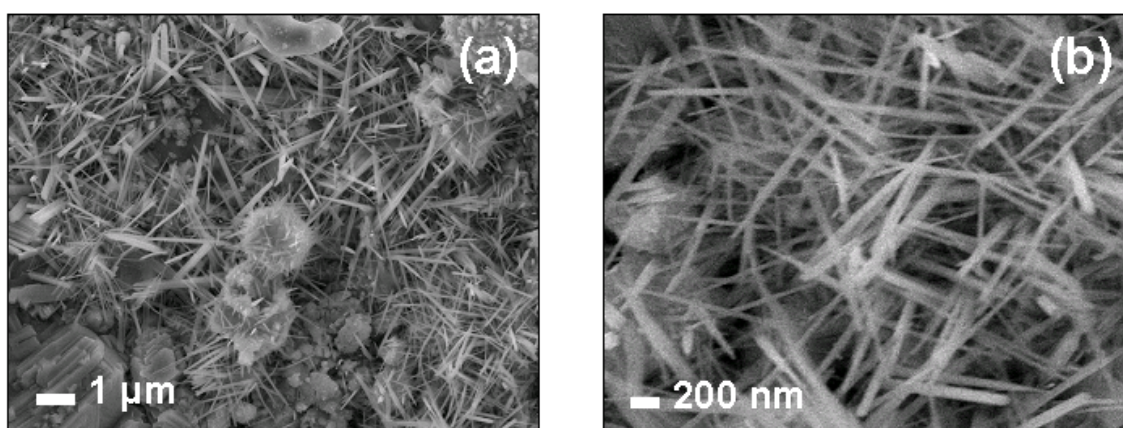


Figura 5.20. Imágenes de SEM de la superficie de la muestra 8TEA, mostrando la aparición de nanoestructuras de TiO_2 .

Al analizar con mayor resolución estas estructuras, se observa que no siempre poseen un diámetro uniforme, sino que en ocasiones presentan una apariencia acicular. Por tanto, junto a los nanohilos de TiO_2 , también aparecen estructuras en forma de nanoagujas. Estas nanoestructuras poseen longitudes medias entre 1 y 3 μm y diámetros en ocasiones inferiores a 50 nm (figura 5.20 b).

En las imágenes de la figura 5.20 se aprecia además como las nanoestructuras alargadas comienzan a desarrollarse fundamentalmente alrededor de las estructuras redondeadas de elevado tamaño distribuidas sobre la superficie de la muestra, al igual que sucedía mediante los tratamientos simples. Sin embargo en esta ocasión, estas estructuras granulares aparecen totalmente cubiertas por un gran número de nanoagujas aún en desarrollo, presentando por tanto una apariencia espinosa, como se observa en la figura 5.21.

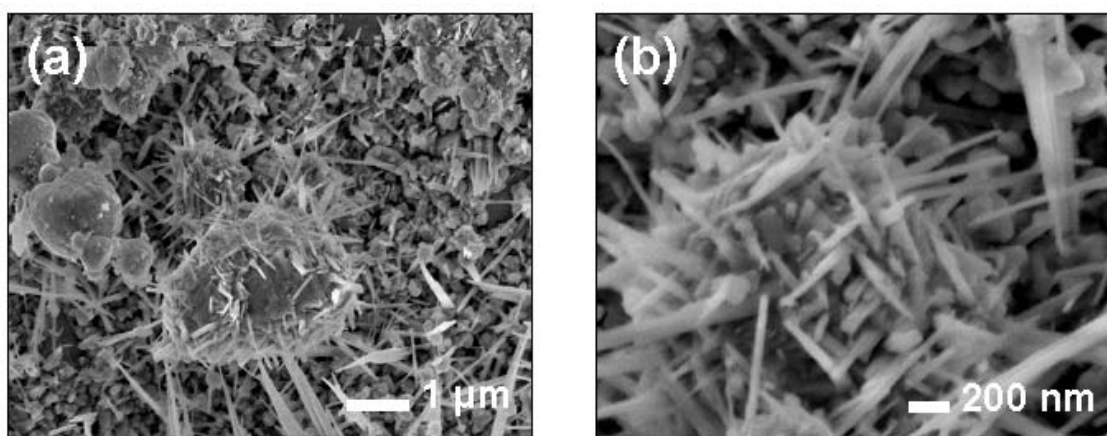


Figura 5.21. Estructuras espinosas generadas en la superficie de la muestra 8TEA.

En las imágenes de la figura 5.21 (a) se aprecia la forma en la que las nanoagujas crecen a partir de la superficie de estas estructuras granulares. Las nanoagujas en desarrollo mostradas en la imagen de la figura 5.21 (b) presentan longitudes entre 150 nm y 1 μm , con diámetros generalmente inferiores a 100 nm.

En ocasiones, estas nanoagujas y nanohilos se agrupan durante su desarrollo, generando estructuras de mayor tamaño y apariencia más compleja en forma de ramo o varilla, como las mostradas en las imágenes de la figura 5.22. Estas agrupaciones de varias micras de longitud, se hallan compuestas por decenas de nanoestructuras cuyos

diámetros oscilan entre 50 y 100 nm. Al observar detalladamente la base de la estructura en forma de ramo mostrada en la imagen de la figura 5.22 (a), pueden distinguirse las múltiples nanoagujas que la componen. Sin embargo en el caso de las varillas de la figura 5.22 (b), los nanohilos que las componen apenas son distinguibles.

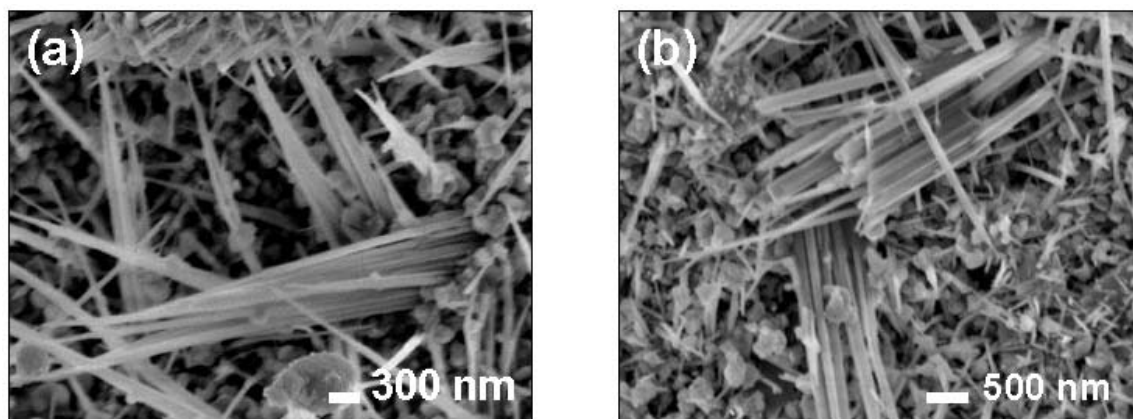


Figura 5.22. Microestructuras en forma de ramo (a) y varilla (b).

- **Muestra 9TEA**

Igualmente se han realizado tratamientos escalonados, donde durante la segunda etapa se ha elevado la temperatura hasta 900 °C. De nuevo se observa como al incrementar la temperatura por encima de los 800 °C, se inhibe el crecimiento de nanoestructuras alargadas. Sin embargo, al contrario de lo sucedido mediante tratamientos simples, en esta ocasión las nanoestructuras no desaparecen completamente. En la imagen de la figura 5.23 (a) aún se aprecian diversas agrupaciones de nanoestructuras, aleatoriamente distribuidas sobre la superficie (marcadas con una flecha). Su concentración y tamaño disminuyen drásticamente, apareciendo en su lugar pequeñas estructuras poliédricas submicrométricas como las observadas en la figura 5.23 (b). Éstas podrían corresponder a los núcleos precursores de las nanoagujas, cuyo crecimiento inhibe la temperatura. Además la superficie de la muestra presenta una apariencia más porosa que en casos anteriores tratados a menores temperaturas.

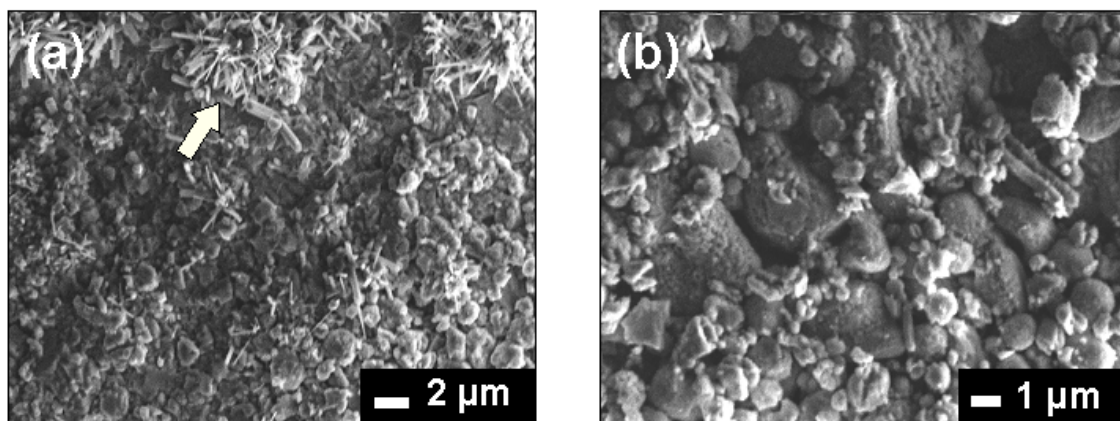


Figura 5.23. Imágenes de SEM de la superficie de una muestra 9TEA.

Para continuar el estudio del crecimiento y evolución de estas nanoestructuras de TiO_2 , se han variado otros parámetros que caracterizan el proceso de crecimiento, como son el tiempo (20 horas) y la atmósfera de sinterizado (N_2). Por lo tanto, en este apartado se han analizado dos nuevos tipos de muestras:

- *Muestra 8TE20* (M0-400°C(3h)-800°C(20h)-Ar fl)
- *Muestra 8TEN2* (M0-400°C(3h)-800°C(10h)- N_2 fl)

- ***Muestra 8TE20***

Al prolongar durante 20 horas la segunda etapa de los tratamientos escalonados, las nanoestructuras alargadas generadas durante las primeras 10 horas continúan creciendo longitudinalmente, alcanzando dimensiones de hasta 5 μm , como es el caso de la marcada con una flecha en la figura 5.24 (a) (relación anchura-longitud 1:100). Durante el proceso de crecimiento, las nanoestructuras también se desarrollan transversalmente interaccionando y uniéndose entre ellas, dando lugar a estructuras más gruesas con apariencia de varillas. Al analizar en detalle algunas de estas nanovarillas se observa como a su vez están compuestas por decenas de estructuras alargadas de menor tamaño. Un comportamiento similar, aunque no tan generalizado, ya se observó en la anterior *muestra 8TEA* tratada durante 10 horas (figura 5.22).

En la imagen de la figura 5.24 (b) se aprecia como junto a las nanoagujas y las nanovarillas, también aparecen sobre la superficie estructuras en forma de nanoplacas o

nanopeines, con una anchura de $1\ \mu\text{m}$ y un grosor inferior a $50\ \text{nm}$. Tanto las varillas (A) como las placas (B), aparecen marcadas en la imagen de la figura 5.24 (b).

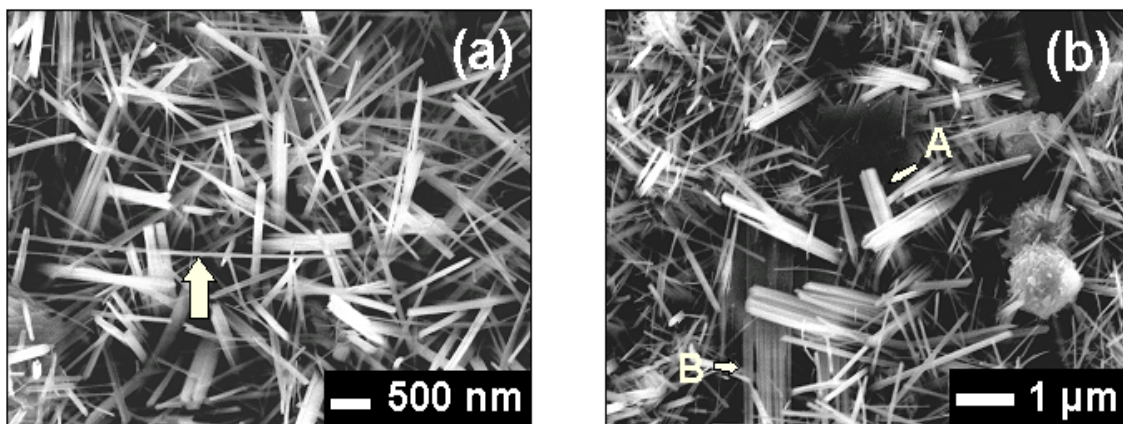


Figura 5.24. Imágenes de SEM adquiridas sobre la superficie de la muestra 8TE20.

- **Muestra 8TEN2**

Al haber demostrado en el capítulo anterior como la atmósfera dinámica presente durante el tratamiento condiciona la morfología de las estructuras resultantes, en este apartado se ha vuelto a repetir el tratamiento escalonado a $800\ ^\circ\text{C}$ durante 10 horas, pero empleando en esta ocasión un flujo continuo de nitrógeno ($1.5\ \text{l/min}$). Al elegir una atmósfera reductora de N_2 , se podrá analizar si de este modo se modifica el proceso de oxidación responsable de la aparición de TiO_2 a partir del TiN inicial.

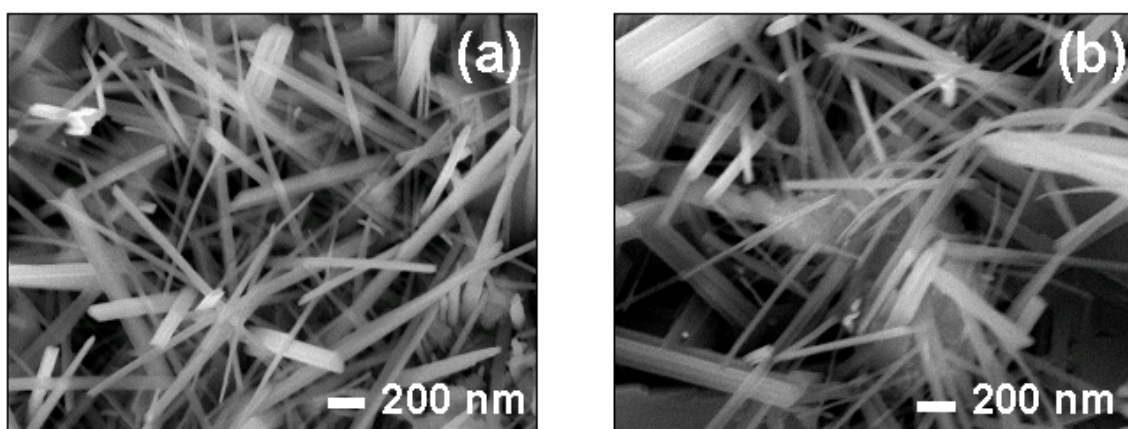


Figura 5.25. Imágenes de SEM de la superficie de una muestra 8TEN2.

En las imágenes de la figura 5.25 se aprecia de nuevo la elevada concentración de estructuras alargadas generadas mediante estos tratamientos dobles. Los nanohilos poseen diámetros inferiores a 100 nm, si bien en ocasiones los más delgados presentan diámetros de 30 nm, mientras que sus longitudes alcanzan varias micras. Sin embargo, la atmósfera empleada durante el tratamiento no modifica de modo apreciable el aspecto en superficie de las estructuras resultantes, cuya morfología se asemeja a la estudiada en el caso de las muestras tratadas en argón (figura 5.20).

5.3.2. Microanálisis de rayos X en dispersión de energías (EDX)

Mediante la técnica EDX se ha analizado la composición de algunas de las muestras descritas en el apartado anterior. De este modo se pretende identificar la composición química, así como la variación en el contenido de titanio, oxígeno y nitrógeno de las muestras analizadas, en función de las diversas condiciones en las que se desarrollen los tratamientos térmicos, tanto simples como escalonados. Los difractogramas de XRD ya demostraron que el proceso de oxidación comenzaba a temperaturas entre 700 °C y 800 °C. En esta ocasión se han estudiado las siguientes muestras:

- *Muestra 7TSA*: TiN (M0-700°C (10h)- Ar fl)
- *Muestra 8TEA*: TiN (M0-400 °C (3h) - 800 °C (10h)- Ar fl)

En el análisis de los resultados expuestos en este apartado, el porcentaje en el que aparecen los diferentes elementos se presenta en tantos por ciento atómicos. Al analizar el proceso de transformación del TiN inicial a TiO_2 , la composición de las estructuras resultantes deberá encontrarse entre los valores teóricos correspondientes a estos dos compuestos, mostrados en la siguiente tabla 5.1.

	Ti (%)	O (%)	N (%)
TiO_2	33.3	66.7	0
TiN	50	0	50

Tabla 5.1. Porcentajes atómicos teóricos del TiO_2 y el TiN.

Los resultados mostrados en este apartado corresponden al promedio de múltiples mediciones realizadas sobre las diferentes muestras analizadas. Además, en la discusión de resultados, se tendrá en cuenta el mayor error asociado a la detección y análisis de los datos relativos a los elementos O y N, debido a su reducido peso atómico.

- **Muestra 7TSA**

El tratamiento a 700 °C al que ha sido sometida esta muestra tan sólo provoca una leve oxidación superficial, al no ser esta temperatura lo suficientemente elevada como para generar una oxidación global. De este modo, mediante su estudio se investigan las primeras etapas del proceso de oxidación y posterior crecimiento de nanoestructuras de TiO_2 . En la superficie de estas muestras aparecen aleatoriamente distribuidas estructuras de elevado tamaño en forma de granos, anteriormente descritas en la figura 5.17. En ocasiones comienzan a evidenciarse sobre la superficie de estas estructuras granulares, las etapas iniciales de crecimiento de nanoestructuras (figura 5.26).

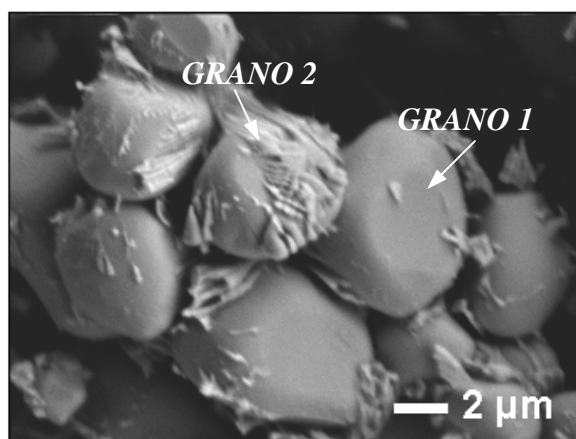


Figura 5.26. Estructuras granulares aparecidas en la superficie de la muestra 7TSA.

Mediante la técnica de EDX se ha analizado la composición de la superficie porosa de estas muestras, así como de algunos de estos granos sobre los que comienzan a crecer nanoestructuras. En concreto se han estudiado dos tipos de granos, aquéllos en los que apenas se aprecia el crecimiento de nanoestructuras (*GRANO 1*) y los que presentan un mayor número de nanoestructuras sobre su superficie (*GRANO 2*), como los marcados en la imagen de la figura 5.26.

La siguiente tabla indica los porcentajes atómicos promediados de los elementos Ti, N y O presentes en las diferentes áreas analizadas: *Superficie*, *Grano1*, *Grano2*.

	Ti (%)	O (%)	N (%)
<i>SUPERFICIE</i>	45.2	28.6	26.2
<i>GRANO 1</i>	41.1	9.1	49.8
<i>GRANO 2</i>	50.2	12.5	37.3

Tabla 5.2. Porcentajes atómicos promediados en los que aparecen los elementos Ti, N y O, sobre las diferentes estructuras aparecidas en la muestra 7TSA.

En primer lugar puede apreciarse como la región denominada *SUPERFICIE*, es la que presenta un mayor contenido de oxígeno, así como una menor presencia de nitrógeno, lo que confirma la existencia de procesos de oxidación superficial. Sin embargo, en este área el Ti mantiene un porcentaje medio de 45.2 %, más próximo al 50% teórico correspondiente al TiN inicial, que al TiO_2 . Por otro lado, el nitrógeno aparece en un porcentaje del 26.2 %, bastante alejado del 50 % que correspondería a su valor teórico en el TiN e inferior a la concentración de oxígeno (28.6 %). Estos resultados indican el comienzo de los fenómenos de oxidación en la superficie de la muestra. Durante estos procesos, es el contenido de nitrógeno el que disminuye considerablemente a medida que aumenta la proporción de oxígeno, debido a la incipiente aparición de TiO_2 .

Sin embargo, un caso especial dentro de la superficie, corresponde a los denominados *GRANOS 1*, en los que tan sólo aparece una débil contribución de oxígeno, entre dos y tres veces inferior al detectado en la *SUPERFICIE*. Estos granos poseen una composición más cercana a la del TiN inicial, de modo que parecen resistirse al proceso de oxidación ocurrido en el resto de la superficie.

A medida que se inician los procesos de crecimiento de nanoestructuras de TiO_2 sobre estos granos (*GRANOS 2*), aumenta la presencia de oxígeno, a la vez que continúa disminuyendo la del nitrógeno. En general en estas estructuras el titanio se encuentra en una concentración aproximada de un 50 %, mientras que el 50 % restante lo completan el nitrógeno más el oxígeno.

Por lo tanto, los procesos de oxidación responsables de la posterior aparición de nanoestructuras en la superficie, conllevan una pérdida inicial del N presente en el material, a medida que se incrementa la presencia de O.

- **Muestra 8TEA**

Esta muestra ha sido sometida a un tratamiento de sinterizado escalonado, responsable de la aparición sobre su superficie de estructuras nanométricas alargadas en forma de nanoagujas y nanohilos (figura 5.20). Los granos analizados en la anterior muestra 7TSA, aparecen ahora totalmente cubiertos de agujas bien definidas, mostrando una apariencia espinosa a modo de erizos. En este apartado se ha analizado la composición de estos granos espinosos, con menor (*ERIZO 1*) o mayor densidad de nanoestructuras (*ERIZO 2*), además de las regiones donde aparecen nanoestructuras en gran concentración (*NANOESTRUCTURAS*). También se ha analizado el borde lateral de la muestra, opuesto a la entrada de flujo (*BORDE LATERAL*), debido a que en esta zona el proceso de oxidación y aparición de nanoestructuras de TiO_2 se ve entorpecido. Los resultados en porcentajes atómicos se muestran en la siguiente tabla:

	Ti (%)	O (%)	N (%)
<i>ERIZO 1</i>	21.1	69.7	9.2
<i>ERIZO 2</i>	23.6	68.8	7.6
<i>NANOESTRUCTURAS</i>	27.2	66.5	6.3
<i>BORDE LATERAL</i>	27.0	55.3	17.7

Tabla 5.3. Porcentajes atómicos promediados en los que aparecen los elementos Ti, N y O, sobre las diferentes estructuras aparecidas en la muestra 8TEA.

Según los anteriores análisis de XRD, las nanoestructuras alargadas crecidas mediante este método sobre la superficie de la muestra, corresponden a TiO_2 (rutilo), de modo que no debería aparecer nitrógeno en los resultados de EDX. Los porcentajes atómicos teóricos en los que se encontrarían estos tres elementos serían de Ti (33.3 %), O (66.7 %) y N (0%), correspondientes al TiO_2 .

En el caso de las *NANOESTRUCTURAS*, los resultados promediados expuestos en la tabla 5.3, reflejan que el oxígeno está presente en un porcentaje del 66.5 %, casi exacto al teórico del TiO_2 . Sin embargo, el análisis de estas estructuras también denota la presencia de nitrógeno en una pequeña concentración, que junto al titanio completan el 33,5 % restante. La escasa cantidad de nitrógeno (6.3 %) presente en estas estructuras, proviene del TiN inicial. Por lo tanto, según los resultados de EDX, las nanoestructuras alargadas no consisten tan sólo en óxido de titanio puro, sino que contienen cierta cantidad de nitrógeno.

En el caso de las estructuras espinosas de mayor tamaño denominadas *ERIZOS*, el porcentaje en el que aparece el nitrógeno es aún superior, alcanzando incluso un 9.2 %. En la anterior *muestra 7TSA*, se apreció como los granos precursores (*grano 1*, *grano 2*) oponían mayor resistencia al proceso de oxidación, mostrando por tanto un mayor contenido de nitrógeno (49.8 %). Este porcentaje medio de nitrógeno se reducía gradualmente a medida que los granos presentaban una mayor concentración de nanoestructuras de TiO_2 en su superficie. Del mismo modo, en el caso del *ERIZO 1*, de apariencia notablemente más espinosa, este porcentaje disminuye hasta el 9.2 %, alcanzando un valor de 7.6 % en el caso del *ERIZO 2*, que presenta un mayor número de nanoestructuras sobre su superficie.

En el *BORDE LATERAL*, donde apenas llega flujo de argón, el nitrógeno aparece en mayor concentración (17.7 %) que en el resto de la muestra. En esta región se entorpece el proceso de oxidación y posterior generación de nanoestructuras de TiO_2 , por lo que el oxígeno aparece en menor concentración (55.3 %). De esta forma se demuestra que la presencia de flujo es determinante en el crecimiento de nanoestructuras de TiO_2 .

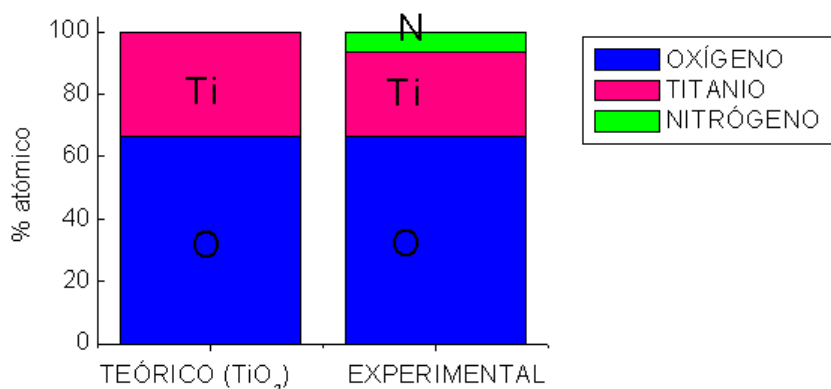


Figura 5.27. Esquema del porcentaje atómico en el que aparecen el Ti, N y O en el TiO_2 teórico y en las nanoestructuras de TiO_2 crecidas a partir de TiN (experimental).

El esquema de la figura 5.27 muestra un diagrama con los porcentajes de Ti, N y O correspondientes al TiO_2 teórico, junto a los resultados experimentales obtenidos en las nanoestructuras de TiO_2 crecidas a partir de TiN (*muestra 8TEA*), en las que aparece una pequeña cantidad de nitrógeno. Los resultados experimentales muestran que el oxígeno aparece en un porcentaje del 66.5 %, valor casi exacto al teórico del TiO_2 . Por otro lado, el 33.5 % restante lo completa el conjunto del titanio y nitrógeno, lo que parece indicar que el nitrógeno posiblemente sustituiría al titanio y no al oxígeno, durante el crecimiento de nanoestructuras de TiO_2 a partir de TiN.

Parte del nitrógeno detectado en las nanoestructuras mediante esta técnica, podría provenir de regiones de la superficie donde aún quedase cierta cantidad del TiN inicial. Debido al reducido tamaño de estas nanoestructuras alargadas, el haz electrónico incidente podría atravesarlas, recogiendo por tanto durante el análisis información de otras regiones adyacentes ricas en nitrógeno. Por lo tanto, para comprobar esta hipótesis, se han analizado mediante EDX algunas de estas nanoestructuras aisladas, previamente separadas del resto de la superficie. Los resultados confirman de nuevo la presencia de una pequeña cantidad de nitrógeno. Por lo tanto las nanoestructuras alargadas crecidas mediante este método, consisten en TiO_2 , incluyendo además una pequeña proporción de N.

5.3.3. Resultados de catodoluminiscencia

En este apartado se ha caracterizado la señal de CL de muestras sobre las que se han conseguido crecer nanoestructuras alargadas de TiO_2 , empleando TiN como precursor. Los resultados de EDX descritos en el apartado anterior demuestran la presencia de cierta cantidad de nitrógeno en estas nanoestructuras, lo que podría influir en la correspondiente señal de CL. Para analizar este efecto, se han comparado los nuevos espectros de CL con los adquiridos sobre muestras sinterizadas a partir de TiO_2 , descritos en el apartado 5.2.2.

Por tanto se han analizado diferentes muestras clasificadas en dos bloques:

- **Muestras TO:** Crecidas a partir de polvo de TiO_2
(muestra *M0-1500 °C(10h)-Ar fl*, muestra *TD*, muestra *TE*).
- **Muestras TN:** Crecidas a partir de polvo de TiN .
(muestra *8TEA*, muestra *8TE20*, muestra *8TEN2*).

Los espectros de CL se han adquirido nuevamente a 80 K y 18 kV, empleando el dispositivo experimental descrito en el capítulo 2. Debido a la débil señal de CL que presentan estas muestras, se ha requerido emplear un fotomultiplicador con conteo de fotones.

En los espectros de la figura 5.28 se compara la señal de CL adquirida sobre las *muestras TN* elaboradas a partir de TiN , frente a la señal correspondiente a las *muestras TO* sinterizadas a partir de TiO_2 . Concretamente en este caso se comparan los espectros relativos a las muestras *M0-1500(10h)-Ar fl*, y muestra *8TEA*, si bien estos resultados pueden considerarse representativos de cada uno de los bloques analizados. En la figura 5.28 (b) los espectros se han normalizado con la intención de analizar de un modo más claro las distintas emisiones que componen la señal de CL. De este modo puede estudiarse la influencia del nitrógeno en la señal total de CL.

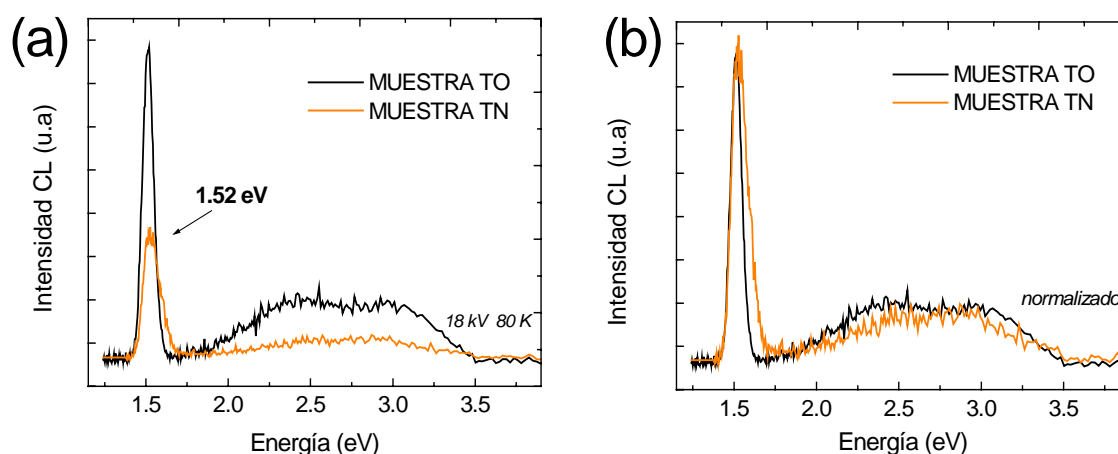


Figura 5.28. Espectros de CL adquiridos sobre muestra TN y TO. En la figura 5.28 (b) los espectros aparecen normalizados.

Inicialmente se aprecia que la intensidad de la señal total de CL es inferior en las *muestras TN*, sinterizadas a partir de TiN . Sin embargo los espectros de ambas muestras presentan una apariencia similar, independientemente del precursor utilizado. En ambos casos se observa una intensa emisión dominante en el infrarrojo próximo, centrada en 1.52 eV, junto a una débil emisión en el rango visible centrada en 2.40 eV. En el caso de las *muestras TN*, no se aprecia ninguna emisión adicional relacionada con el borde de banda del TiN ¹⁹⁵, que debería aparecer entre 3.35 y 3.45 eV.

Sin embargo, en la figura 5.28 (b) se distingue como la emisión centrada en 1.52 eV es sensiblemente más ancha en el espectro relativo a la *muestra TN*, lo que sugiere que esta emisión puede tener distintas componentes en función del precursor empleado. Un análisis más detallado de la región próxima al infrarrojo (figura 5.29), refleja una contribución más compleja en la señal relativa a las muestras a partir de TiN . Por tanto se han analizado las diferentes componentes de esta emisión en cada caso, empleando el programa *Peak Fit*.

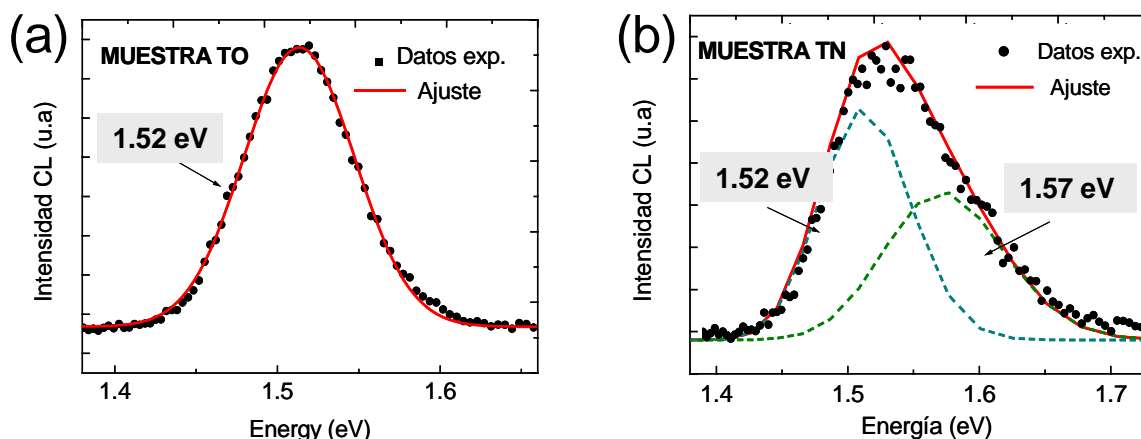


Figura 5.29. Espectros de CL adquiridos sobre muestras TO (a) y TN (b), junto a los ajustes a bandas gaussianas realizados sobre ellos mediante el programa *Peak Fit*.

En la figura 5.29 (a), se representa un detalle de la región entre 1.38 y 1.75 eV (900 nm - 710 nm) del espectro de CL representativo de las *muestras TO*. En este caso la emisión es simétrica, ajustándose a una única banda gaussiana centrada en 1.52 eV. Sin embargo en el segundo caso (figura 5.29 b), empleando TiN como precursor (*muestras TN*), se aprecia cierta asimetría en esta banda de emisión. La deconvolución mediante el programa *Peak Fit* (figura 5.29 b) refleja la presencia de una nueva emisión centrada en 1.57 eV, junto a la de 1.52 eV que no llega a desaparecer. Esta nueva

emisión también se observa en el resto de *muestras TN* que presentan nanoestructuras de TiO_2 , independientemente de la temperatura o el tiempo a los que se realice el tratamiento. Además, esta emisión (1.57 eV) aparece incluso cuando los tratamientos se han desarrollado en flujo de nitrógeno en lugar de argón, por lo que es independiente de la atmósfera empleada.

Por lo tanto en el caso de emplear TiN como precursor, aparece una nueva emisión en el infrarrojo cercano (1.57 eV), no observada en las muestras crecidas a partir de TiO_2 . Esta emisión característica de las *muestras TN* puede estar relacionada con la presencia de nitrógeno en estas estructuras, detectado mediante EDX.

Del mismo modo se ha analizado la región visible de los espectros de CL adquiridos sobre ambos tipos de muestras, representándose en este caso tan sólo la región comprendida entre 1.7 y 4.1 eV (725 nm - 300 nm). En la figura 5.30 se exponen los espectros de CL en el rango visible, de las *muestras TN* y *muestras TO*, comprobando como la emisión de CL de las nanoestructuras de TiO_2 obtenidas a partir de TiN oxidado presenta ciertas similitudes con la característica de las muestras generadas utilizando TiO_2 como precursor. En esta ocasión se comparan concretamente la *muestra TE* y la *muestra 8TEA*, si bien estos resultados pueden considerarse de nuevo representativos de los dos bloques analizados. Los espectros se han normalizado respecto a la emisión visible centrada en 2.40 eV.

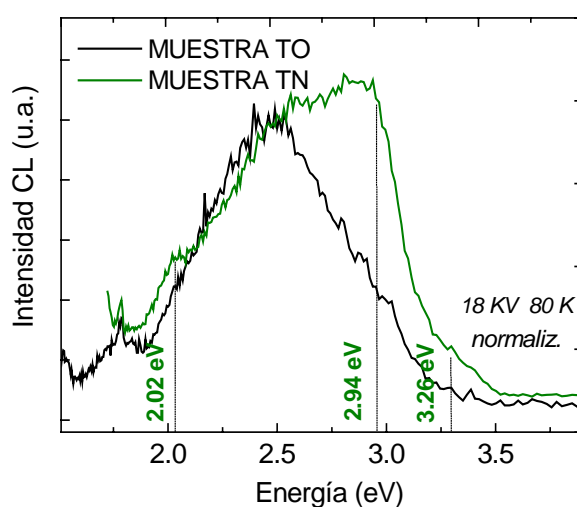


Figura 5.30. Espectros de CL adquiridos sobre muestras TO y TN, en la región visible del espectro.

En el apartado anterior, se estudió como junto a la emisión de 1.52 eV, las *muestras TO* mostraban otras emisiones centradas en 1.80 eV y 2.40 eV. Esta última estaba a su vez compuesta por otras tres emisiones. Las *muestras TN* también presentan estas emisiones características de las nanoestructuras de TiO_2 . Sin embargo, en este caso se observan diferencias respecto a los espectros de las *muestras TO*, fundamentalmente en la región de altas energías. Las *muestras TN* presentan además una nueva emisión dominante centrada en 2.94 eV, junto a otra más débil en 3.26 eV. La emisión centrada en 2.94 eV podría estar relacionada con transiciones próximas al borde de banda del TiO_2 rutilo (3.05 eV). Sin embargo, la emisión centrada en 3.26 eV, es superior al intervalo de energías prohibido del TiO_2 .

También se ha analizado la evolución de esta señal de CL en función de la atmósfera empleada durante los tratamientos sinterizados. En el caso de las nanoestructuras de TiO_2 crecidas a partir de TiN (*muestras TN*) en atmósfera de N_2 , descritas en la figura 5.25 no se apreciaron variaciones morfológicas frente a las tratadas en flujo de argón. Sin embargo sí se observan cambios en la correspondiente señal de CL. En la figura 5.31 se presentan los espectros de *muestras TN* crecidas en flujo de argón (*muestra 8TEA*) y de nitrógeno (*muestra 8TEN2*).

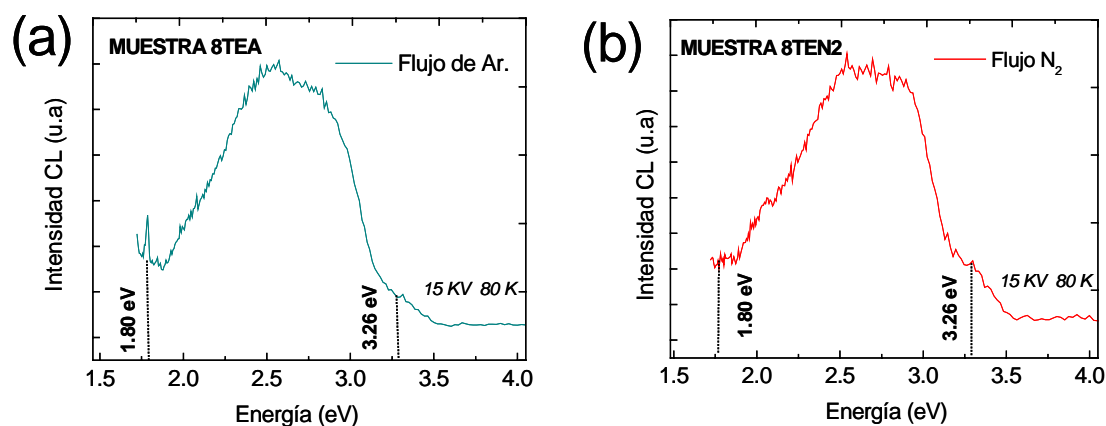


Figura 5.31. Espectros de CL adquiridos sobre las muestras 8TEA (a) y 8TEN2 (b).

En la figura 5.31 (b) se aprecia como la estrecha emisión centrada en 1.80 eV, desaparece en las muestras sinterizadas en atmósferas de nitrógeno. Por lo tanto esta

emisión debe estar relacionada con algún tipo de defecto inhibido mediante tratamientos en atmósferas de reductoras de N_2 . Estos tratamientos en flujo de nitrógeno también generan un débil aumento en la intensidad de CL de la emisión centrada en 3.26 eV.

Si bien las emisiones del infrarrojo cercano centradas en 1.52 eV y 1.57 eV no se muestran en los espectros de la figura 5.31, éstas no se modifican mediante los tratamientos desarrollados en atmósfera de nitrógeno.

5.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Una vez analizado en el capítulo anterior el crecimiento de micro- y nanoestructuras de SnO_2 mediante procesos de evaporación-solidificación en presencia de una atmósfera dinámica, en esta ocasión se ha empleado este método de síntesis en la obtención de micro- y nanoestructuras de TiO_2 , teniendo en cuenta el modo en el que los diferentes parámetros que determinan el tratamiento térmico condicionan el desarrollo del proceso. Del mismo modo se analizan los efectos del dopado de estas nanoestructuras con nitrógeno. Los resultados descritos en el presente capítulo amplían el análisis y comprensión de los mecanismos involucrados en este nuevo método de crecimiento de nanoestructuras, confirmando además su aplicabilidad a diferentes óxidos semiconductores.

Existen tres fases polimórficas en las que puede encontrarse el TiO_2 , *rutilo*, *anatasa* y *brookita*. Las dos primeras son las más estables y abundantes, por lo que en nuestro caso se han empleado como material inicial a partir del que generar micro- y nanoestructuras. Según diversos estudios, la fase rutilo es la de mayor estabilidad termodinámica, mientras que la anatasa corresponde a una fase metaestable que aparece a menor temperatura, transformándose irreversiblemente en rutilo a temperaturas entre 700 °C y 1000 °C^{196, 197}. Algunas aplicaciones requieren el uso de una fase específica, debido a sus diferentes propiedades, por lo que el estudio de esta transformación anatasa-rutilo posee gran interés en diversos ámbitos como la electrónica, síntesis de materiales cerámicos o sensores de gases. La temperatura a la que ocurre la transición de fase depende de la cinética de la reacción, la microestructura, el tamaño de partícula

o las posibles impurezas presentes en el material inicial. El paso determinante en esta transformación es la ruptura y posterior formación de enlaces Ti – O. En nuestro caso, se ha comprobado que la transformación de fase comienza a temperaturas inferiores a 980 °C, lo que concuerda con los resultados teóricos^{196, 197}. Al elevar la temperatura del tratamiento hasta 1500 °C el material resultante consiste únicamente en rutilo, independientemente del precursor empleado, completándose totalmente la transformación de fase, como así confirman nuestros resultados de XRD. Por lo tanto en este trabajo se han presentado fundamentalmente los resultados obtenidos a partir de TiO_2 en fase rutilo.

En general, las técnicas empleadas con mayor asiduidad en el crecimiento de micro- y nanoestructuras de TiO_2 consisten en procesos de electrodeposición, síntesis hidrotérmica o métodos sol-gel¹⁹⁸⁻²⁰⁰. Mediante estas técnicas se han conseguido crecer múltiples nanoestructuras en formas tan diversas como nanohilos, nanotubos, nanoesferas o nanofibras de TiO_2 ²⁰¹⁻²⁰³, tanto en fase rutilo como anatasa. Sin embargo estos procesos requieren el uso de catalizadores, sustratos externos o complejas reacciones químicas. Por otro lado, si bien los mecanismos de síntesis basados en procesos de evaporación térmica han demostrado su eficacia en el caso de múltiples óxidos y compuestos, apenas existen trabajos de este tipo que refieran el crecimiento de nanoestructuras de TiO_2 ^{204, 205}. Tan sólo algunos autores, como Wu et al.²⁰⁴ han conseguido crecer nanohilos de TiO_2 (rutilo) mediante procesos de evaporación-solidificación en presencia de una atmósfera de $\text{Ar}+\text{O}_2$. Sin embargo en su caso emplean polvo de titanio como material precursor, además de un sustrato adicional de alúmina, reduciendo por tanto hasta 1050 °C la temperatura necesaria para generar estas nanoestructuras.

Al contrario que con otros materiales, el crecimiento de estructuras de TiO_2 mediante procesos de evaporación térmica, como los descritos en nuestro trabajo, no es sencillo. El elevado punto de fusión de este óxido¹⁹⁴, complica el proceso de síntesis, provocando que estas nano- y microestructuras no aparezcan en gran concentración, a diferencia del SnO_2 descrito en el capítulo anterior. Las estructuras resultantes presentan diversas morfologías, tanto unidimensionales como bidimensionales, algunas de las cuales no han sido observadas con anterioridad por otros autores. Como se explicó en el capítulo anterior, este novedoso método de síntesis no necesita de ninguna sustancia externa que actúe como catalizador, ni complejas reacciones químicas. Además las

diferentes estructuras de TiO_2 crecen sobre la propia superficie de la muestra, lo que no se ha conseguido mediante otras técnicas de crecimiento. La evolución morfológica de la superficie del TiO_2 durante los diferentes tratamientos refleja inicialmente el crecimiento de granos parcialmente facetados, a temperaturas de 1500 °C. El análisis mediante XRD indica que los planos de crecimiento favorecidos mediante estos tratamientos en flujo de argón corresponden a los (110), (111) y (301). Si bien la superficie (110) es la más estable termodinámicamente, así como la más estudiada, apenas existen trabajos que refieran la presencia de los planos (111) o (301)^{206, 207}. Generalmente el desarrollo de las superficies (110) es más rápido y energéticamente favorable, que el de otras superficies con diferente orientación cristalográfica.

Además se han realizado tratamientos dobles y escalonados con objeto de optimizar el crecimiento de micro- y nanoestructuras alargadas de TiO_2 mediante este método, evitando emplear temperaturas demasiado elevadas. Mediante estos tratamientos hemos conseguido generar estructuras piramidales compuestas por múltiples nanoterrazas apiladas. Un crecimiento bidimensional similar se observó en las muestras de SnO_2 sometidas a tratamientos semejantes, descritas en el capítulo anterior. El análisis en detalle de estas estructuras escalonadas de TiO_2 revela un crecimiento en espiral. Algunos autores¹⁸¹ relacionan este tipo de crecimiento con la presencia de dislocaciones helicoidales, que al interseccionar con una cara cristalina generan escalones de crecimiento que corresponderían a posiciones energéticamente favorables para la posterior incorporación de unidades de crecimiento. Este modelo podría explicar las estructuras observadas en nuestras muestras.

El desarrollo de estructuras micrométricas bidimensionales favorece la utilización de este material como sustrato, recubrimientos o en reacciones de fotocatalisis, como es el caso de los nanodiscos de TiO_2 crecidos y analizados por Ion et al.²⁰⁸.

En nuestro trabajo, también se han generado microvarillas de TiO_2 a partir de los vértices de estas estructuras escalonadas, siempre que el último escalón sea lo suficientemente pequeño y actúe como centro de nucleación. De este modo se consigue combinar el crecimiento unidimensional y el bidimensional. Igualmente, mediante tratamientos escalonados similares desarrollados en flujo de argón, Nogales et al.³⁹ han conseguido crecer nanoagujas de Ga_2O_3 sobre los vértices de estructuras piramidales

escalonadas. Por lo tanto los nanoescalones aparecidos en los vértices de estas estructuras piramidales, representan puntos termodinámicamente favorables al crecimiento cristalino unidimensional alargado. En esta ocasión el crecimiento comienza a desarrollarse de modo normal a la superficie, generando así estructuras alargadas en lugar de escalones bidimensionales.

Por otro lado, se ha decidido variar el material precursor con la intención de optimizar el método de síntesis analizado. Los trabajos de Li et al.²⁰⁹ describen la obtención de nanoesferas TiO₂ a partir de polvo de TiC, mediante procesos de evaporación y oxidación. En nuestro caso se ha elegido como precursor TiN, puesto que la posible presencia de nitrógeno en las estructuras resultantes, podría mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO₂²¹⁰. Empleando TiN como material inicial, se ha conseguido reducir la temperatura necesaria para crecer nanoestructuras alargadas de TiO₂, hasta los 800 °C. Además, se ha confirmado experimentalmente como al emplear tratamientos escalonados que incluyan una etapa inicial a 400 °C, aumenta la concentración de nanoestructuras crecidas mediante este método, optimizando así el proceso de crecimiento. Sin embargo, el desarrollo de estas nanoestructuras se inhibe al emplear temperaturas superiores a 800 °C, por lo que debe controlarse cuidadosamente la temperatura a la que se realiza el tratamiento.

En este trabajo hemos conseguido crecer fundamentalmente nanoagujas y nanohilos de TiO₂ rutilo, como así confirman los resultados de XRD y EDX. Sin embargo, al modificar el tiempo durante el que se desarrollan los tratamientos, estas estructuras evolucionan generando además nanovarillas, nanoplacas y nanopeines, no observados hasta ahora por otros autores. Dupuis et al.²¹¹ han conseguido igualmente crecer nanohilos de TiO₂ a partir de TiN. Sin embargo, al contrario que en nuestro trabajo, en su caso es imprescindible la utilización de un catalizador (Ni) que permanece como impureza en las microestructuras resultantes.

Los procesos de oxidación del TiN han sido ampliamente estudiados debido a sus conocidas aplicaciones en microelectrónica. A pesar de ser un compuesto termodinámicamente estable, el TiN se oxida con facilidad. La transformación de TiN en TiO₂ por medio de la reacción $\text{TiN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + 1/2\text{N}_2$ es termodinámicamente favorable²¹². Por lo tanto el nitruro inicial es fácilmente oxidable, incluso si la concentración de oxígeno no fuese muy elevada. Diversos autores²¹³ han observado

fenómenos de oxidación de TiN con presiones parciales de oxígeno de 10^{-2} mbar a 500 °C, e incluso a 10^{-3} mbar en el caso de emplear temperaturas superiores ²¹¹. En nuestro caso los tratamientos térmicos se han realizado en flujo de argón, sin embargo al no establecer condiciones de alto vacío, es inevitable la presencia de una pequeña cantidad de oxígeno durante el desarrollo del proceso, responsable de los fenómenos de oxidación del TiN.

Los débiles enlaces Ti-N, provocan que no se requieran temperaturas demasiado elevadas para provocar su ruptura. Según Saha et al.²¹⁴, la reacción de oxidación comienza a 350 °C, al emplear atmósferas de O_2/N_2 . Estos resultados coinciden con los expuestos en nuestro trabajo. Así, durante la etapa inicial del tratamiento térmico a 400 °C se favorecen los procesos de desorción de nitrógeno, facilitando por tanto la oxidación y el comienzo de la transformación de TiN en TiO_2 . Al mantener durante 3 horas esta etapa inicial, los procesos de desorción de N y oxidación suceden sobre la superficie de la muestra de un modo más completo y uniforme, elevando por consiguiente el número de nanoestructuras crecidas posteriormente mediante este método. Se ha comprobado experimentalmente como al no emplear este escalón térmico inicial, el número de nanoestructuras resultantes disminuye ostensiblemente. Igualmente, en otros trabajos realizados en nuestro laboratorio ⁴² se han utilizado tratamientos escalonados similares, consiguiendo optimizar el crecimiento de microestructuras de In_2O_3 a partir de InN.

Saha et al.²¹⁴ analizan la cinética de la reacción química de transformación de TiN en TiO_2 . En su trabajo proponen el paso de TiN a TiO_2 mediante un amorfo de TiO_2 intermedio. Sin embargo muchos otros trabajos estudian la presencia de oxinitruros y compuestos intermedios formados por nitrógeno, oxígeno y titanio ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$). En nuestro caso, los resultados de XRD confirman que las nanoestructuras alargadas generadas a partir de TiN corresponden a TiO_2 en fase rutilo. Sin embargo un análisis más detallado realizado mediante EDX demuestra la presencia de cierta cantidad de nitrógeno en estas estructuras, proveniente del TiN empleado como precursor. En el análisis de los resultados adquiridos mediante EDX, se ha tenido en cuenta el posible error que conlleva la detección de elementos ligeros, como es el caso del nitrógeno y el oxígeno, realizando en este caso un estudio estadístico más exhaustivo.

Un estudio detallado de la superficie parcialmente oxidada de muestras sinterizadas a temperaturas de 700 °C, refleja la existencia de regiones micrométricas en forma de granos ovalados que mantienen una composición próxima a la del TiN inicial. Estas estructuras parecen oponer más resistencia al proceso de oxidación. Sin embargo, al elevar la temperatura del tratamiento, comienzan a aparecer nanoagujas de TiO_2 sobre su superficie. Los trabajos de Li et al.²⁰⁹ describen microesferas de TiO_2 generadas a partir de TiC. En su caso, los análisis mediante EDX realizados sobre estas estructuras esféricas parcialmente oxidadas, demuestran que su interior presenta una mayor proporción de TiC, mientras que la superficie externa se componen exclusivamente de TiO_2 . Un mecanismo similar de oxidación y crecimiento nanoestructurado superficial podría explicar la composición de las estructuras inicialmente granulares y posteriormente espinosas observadas en nuestro trabajo. Según nuestros resultados de EDX, durante las primeras etapas de oxidación se pierde nitrógeno y se incorpora oxígeno, generando la aparición de nanoestructuras alargadas de TiO_2 . El nitrógeno proveniente del TiN empleado como precursor, aparece como impureza en las nanoestructuras resultantes, en una cantidad en torno al 6.3 %. Sin embargo, una parte de este porcentaje podría provenir de regiones adyacentes ricas en nitrógeno, ya que existe la posibilidad que durante el proceso de medida el haz electrónico atravesase estas estructuras de secciones nanométricas. Por lo tanto, en nuestro trabajo también se han analizado algunas de estas nanoestructuras por separado, aisladas de la superficie, detectando nuevamente la presencia de nitrógeno, lo que confirma definitivamente la presencia de este elemento en los nanohilos y nanoagujas de TiO_2 . Este nitrógeno, tampoco proviene de agregados de TiN presentes en las nanoestructuras, puesto que éstos no se han detectado mediante las diversas técnicas de microscopía empleadas, además el porcentaje de oxígeno no sería tan cercano al del TiO_2 (66.7 %) como sucede en nuestro caso, sino que sería aún menor. En el caso de conformar un compuesto ternario de la forma $\text{TiO}_x\text{N}_{2-x}$ ²¹⁵, sería la concentración de O+N la que se mantendría constante, no ocurriendo así en nuestro caso, donde es la suma de Ti+N la que se mantiene prácticamente invariable. Además los análisis de XRD no señalan la presencia de ningún compuesto ternario o aleación en las muestras analizadas. Por lo tanto el nitrógeno proveniente del TiN inicial debe incorporarse de algún modo a la red del TiO_2 sin generar la formación de compuestos ternarios.

Nuestros resultados de EDX reflejan que mientras el contenido de oxígeno se mantiene prácticamente constante entre las diversas estructuras analizadas, los porcentajes de N y Ti varían de un modo complementario, manteniendo generalmente su suma un valor constante. Sin embargo, la mayoría de autores^{216, 217} concluyen que es el nitrógeno quien sustituye al oxígeno, por lo que en este caso sería la suma de estos dos elementos la que se mantendría prácticamente invariable. En nuestro caso no ocurre así, de modo que puede que el proceso de incorporación de nitrógeno a la red del TiO₂ sea más complejo. Según nuestros resultados de EDX, la suma de Ti+N se mantiene aproximadamente constante, de modo que el nitrógeno podría sustituir al titanio en lugar de al oxígeno. En este caso, los átomos de titanio sustituidos podrían corresponder a los situados en posición intersticial, puesto que estos defectos aparecen en gran concentración en la estructura del TiO₂ en forma de Ti³⁺ y Ti⁴⁺.

Diversos autores^{210, 211} han estudiado la presencia de nitrógeno en el TiO₂, señalando el modo en el que modifica significativamente sus propiedades. Concretamente, en la actualidad se ha demostrado que la presencia de nitrógeno en el TiO₂ mejora su relevante actividad fotocatalítica²¹⁰. El estudio de procesos de fotocatálisis ha adquirido elevada importancia desde los primeros resultados de descomposición fotoinducida de agua, realizados por Fujishima et al.²¹⁸. Durante las últimas décadas se ha intentado mejorar la respuesta del TiO₂ y ampliar su respuesta óptica desde ultravioleta a la región visible del espectro. Uno de los métodos empleados consiste en dopar el TiO₂ con diferentes elementos de modo que se generen estados energéticos responsables de la reducción del intervalo de energías prohibidas y el consiguiente aumento en los procesos de absorción de la luz visible. El nitrógeno es uno de los elementos más apropiados, como así describen en sus trabajos Asahi et al.²¹⁰. En su caso concluyen la presencia de N como sustitucional en la red del TiO₂, mediante resultados de XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).

Sin embargo, a pesar de estos relevantes estudios, no se han encontrado trabajos que refieran el crecimiento de nanoestructuras alargadas de TiO₂ con nitrógeno, como las analizadas en nuestro trabajo.

Mediante CL hemos tratado de analizar el mecanismo de incorporación del nitrógeno en la estructura del óxido de titanio, comparando los espectros de CL representativos de las muestras sinterizadas a partir de TiN , con los adquiridos sobre las generadas empleando TiO_2 . En nuestro caso, el polvo de TiO_2 (rutilo) inicial tan sólo presenta señal de CL en la región visible del espectro electromagnético. Esta emisión centrada en 2.40 eV ha sido anteriormente relacionada con estados superficiales²¹⁹. El análisis de esta banda de emisión del rango visible revela que a su vez presenta otras tres componentes centradas en 2.19 eV, 2.30 eV y 2.55 eV. De acuerdo con diferentes autores²²⁰, la emisión centrada en 2.19 eV estudiada en nuestro trabajo, estaría relacionada con la presencia de vacantes de oxígeno, mientras que las otras dos más energéticas podrían explicarse mediante la presencia de otros defectos estructurales como centros F y F^+ ^{220, 204} o a estados electrónicos ligados a defectos inducidos en la superficie²²¹. En general los defectos más abundantes en el TiO_2 son vacantes de oxígeno (V_O , V_O^{2-}) e intersticiales de titanio (Ti^{3+} y Ti^{4+}). Algunos trabajos proponen la existencia de trampas poco profundas creadas por defectos asociados a vacantes de oxígeno^{222, 223}. Dependiendo de su carga electrónica, estas trampas actuarán como centros radiativos o no radiativos, con niveles de energía asociados situados entre 0.27 eV y 0.87 eV por debajo de la banda de conducción. En el caso de que se adsorba oxígeno en la superficie, éste puede capturar electrones de la muestra, de modo que las trampas actuarán como centros radiativos. La emisión de estos centros ocurre entre 2.15 eV y 2.75 eV, lo que estaría de acuerdo con la emisión visible descrita en nuestro trabajo.

Las muestras sinterizadas a partir del polvo de TiO_2 también presentan esta emisión visible, aunque con menor intensidad. Los tratamientos de sinterizado desarrollados en el presente trabajo, se realizaron en presencia de flujo de argón, sin embargo el horno empleado no se ha sellado en condiciones de alto vacío, de modo tienen lugar procesos de oxidación. Por lo tanto, mediante los tratamientos térmicos a los que se han sometido las muestras se reduce la concentración de vacantes de oxígeno y por lo tanto la emisión visible asociada, centrada en 2.40 eV. Un proceso similar sucedía en el caso del SnO_2 analizado en el capítulo anterior, donde se demostró experimentalmente como el proceso de sinterizado determina la emisión luminiscente característica del material. De hecho, esta emisión visible (2.40 eV) apenas aparece tras los tratamientos desarrollados a temperaturas de 980 °C, siendo en esta ocasión una

nueva emisión centrada en 1.52 eV la que domina el espectro de CL. Apenas existen trabajos de luminiscencia^{224, 225} que analicen esta región del espectro infrarrojo próximo. Algunos estudios anteriores^{153, 226} relacionan esta emisión centrada en 1.52 eV, con la presencia iones Ti^{3+} en cristales de TiO_2 rutilo. La energía de ionización de los niveles asociados a estos defectos Ti^{3+} en posición intersticial en la red, correspondería con las transiciones ópticas en el rango del infrarrojo próximo observadas en nuestro trabajo. Este defecto está relacionado a su vez con la presencia de vacantes de oxígeno, puesto que puede formarse eliminando un átomo de oxígeno en la celda básica de la estructura rutilo. En esta distribución cada ión Ti^{4+} está rodeado por seis iones O^{2-} , conformando un octaedro ligeramente distorsionado. La pérdida de un átomo de oxígeno, libera dos electrones que previamente ocupaban niveles O 2p en la banda de valencia. Estos dos electrones migran a la banda de conducción, cuyo fondo está formado por estados Ti 3d. Durante esta transferencia de carga, los dos átomos de Ti que rodeaban el átomo de oxígeno perdido, reciben un electrón, provocando la generación de niveles asociados a estos iones Ti^{3+} dentro del intervalo de energías prohibido. Según Sanjinés et al.²²², estos niveles están localizados entre 0.7 y 0.9 eV por debajo del nivel de Fermi.

La intensidad de esta emisión centrada en 1.52 eV relacionada con Ti^{3+} depende a su vez de la orientación cristalina, según los estudios realizados sobre monocristales de TiO_2 por Fernández et al.²²⁶. Estos resultados señalan que los defectos asociados al Ti^{3+} están presentes en mayor concentración en la superficie (110) que en la (100). Nuestros resultados de XRD confirman la presencia de planos (110) en las muestras sinterizadas a 980 °C, siendo además los que presentan mayor intensidad difractada, lo que coincidiría con el referido aumento de la emisión 1.52 eV en los correspondientes espectros de CL.

Al realizar los tratamientos térmicos a temperaturas aún más elevadas, los intersticiales de Ti migrarían de nuevo a sus posiciones originales en la estructura cristalina del rutilo, reduciendo además la concentración de vacantes de oxígeno. Por lo tanto debería disminuir la correspondiente emisión centrada en 1.52 eV al elevar la temperatura de sinterizado desde 980 °C hasta 1500 °C, como efectivamente ocurre en nuestros espectros de CL. Esto permite descartar las hipótesis planteadas por Montoncello et al.²²⁷, que asocian esta emisión infrarroja con vacantes de oxígeno.

En nuestro trabajo, los tratamientos responsables del crecimiento de micro- y nanoestructuras de TiO_2 alargadas y escalonadas, conllevan la aparición de una nueva emisión de CL centrada en 1.80 eV. No existen referencias anteriores que señalen la presencia de esta banda roja (1.80 eV) en muestras de TiO_2 . Además, durante estos tratamientos se reduce la emisión en 1.52 eV, de modo que podría existir un proceso competitivo entre estas dos emisiones.

Según Wu. Et al.²⁰⁴ el crecimiento de nanohilos de TiO_2 está regido por los planos (110) al ser uno de los termodinámicamente más estables en la estructura rutilo^{209, 218}. De modo que esta emisión centrada en 1.80 eV, relacionada con el crecimiento cristalino micro- y nanonanométrico, puede asociarse con algún tipo de defecto intrínseco que aparezca preferentemente sobre estos planos e incluso con transiciones intraiónicas. El análisis de esta nueva emisión no refleja variación alguna de su máximo con la temperatura de la muestra. Tampoco varía al modificar las condiciones de excitación, por lo tanto esta emisión (1.80 eV) no podrá asociarse a transiciones donor-aceptor.

Una vez analizada la señal de CL característica del TiO_2 , se ha investigado la correspondiente a las nano y microestructuras de TiO_2 crecidas a partir de TiN . En este caso la elevada sensibilidad de la técnica de CL, puede ofrecer información del mecanismo de incorporación del nitrógeno a la estructura del óxido. En general los espectros de catodoluminiscencia adquiridos sobre las muestras de TiO_2 generadas a partir de TiN , son muy similares a los obtenidos a partir de TiO_2 . En ambos casos aparece la emisión infrarroja centrada en 1.52 eV, asociada a la presencia de intersticiales de Ti^{3+} . Sin embargo en el caso de las muestras sinterizadas a partir de TiN , junto a esta emisión, aparece otra adicional de menor intensidad centrada en 1.57 eV. No se han hallado referencias previas que señalen la presencia de esta emisión (1.57 eV) en los espectros de luminiscencia del TiO_2 o el TiN . El hecho de que no apareciese en las muestras tratadas a partir de TiO_2 , relaciona esta nueva emisión con la presencia de nitrógeno en las estructuras crecidas a partir de TiN . Este nitrógeno podría modificar el entorno cristalino de los iones Ti^{3+} , y en consecuencia la señal de catodoluminiscencia asociada.

Igualmente, en la región de elevadas energías existen diferencias entre los espectros de CL representativos de ambas muestras. En concreto las nanoestructuras crecidas a

partir de TiN, presentan una intensa emisión centrada en 2.94 eV, y otra más débil en 3.26 eV, que deberán estar relacionadas con la presencia de nitrógeno en la red. Diversos autores asocian estas emisiones con procesos excitónicos. Concretamente los trabajos sobre nanohilos de TiO_2 (rutilo) de Lei et al.²²⁰ y Wu et al.²⁰⁴ describen una emisión similar centrada en 2.95 eV, que en su caso relacionan con excitones localizados en las unidades octaédricas TiO_6 . La elevada constante dieléctrica del TiO_2 favorece la formación de excitones débilmente ligados (Mott-Wannier), como así lo refieren Melnyk et al.²²⁸. El hecho de que en nuestro caso esta emisión no aparezca tan estrecha, se debe a la temperatura de 80 K a la que se han adquirido los espectros de CL. Las emisiones excitónicas serían más intensas y estrechas al trabajar a temperaturas de 10 K o inferiores. Por otro lado, la emisión centrada en 3.26 eV aparece a energías superiores al intervalo de energías prohibidas del TiO_2 , pudiendo explicarse este efecto en base al pequeño tamaño de las nanoestructuras resultantes, responsables de la posible generación de fenómenos de confinamiento cuántico²²⁹, si bien nuestros resultados no alcanzan a confirmar esta hipótesis. Esta emisión más energética centrada en 3.26 eV también podría relacionarse con la presencia de pequeños agregados de TiN en las muestras analizadas, puesto que el intervalo de energías prohibidas del TiN se halla en torno a 3.40 eV. Si bien no se ha apreciado la presencia de TiN mediante otras técnicas, puede que la mayor sensibilidad de la CL permita detectar su presencia.

Las nanoestructuras de TiO_2 generadas a partir de TiN también presentan la emisión centrada en 1.80 eV, al igual que la observada en las muestras sinterizadas a partir de TiO_2 , por lo que esta emisión parece estar relacionada con algún defecto intrínseco al óxido de titanio. Sin embargo, esta emisión desaparece al desarrollar los tratamientos en flujo de nitrógeno, en lugar de en flujo de argón. La presencia de N_2 en la atmósfera dinámica, inhibe la creación de los defectos responsables de esta emisión cuyo origen desconocemos. El nitrógeno empleado durante los tratamientos genera una atmósfera reductora, de modo que favorece la creación de vacantes de oxígeno. Por lo tanto, esta emisión roja (1.80 eV) no estaría directamente relacionada con la presencia vacantes de oxígeno, puesto que no aumenta, sino que desaparece mediante los sinterizados. Si bien podría relacionarse con vacantes de titanio, apenas existen trabajos que señalen la presencia de estos defectos en la estructura del TiO_2 . La mayoría de estudios coinciden en proponer el titanio intersticial como uno de los defectos más abundantes en la estructura rutilo, de modo que podrían relacionarse con la emisión

centrada en 1.80 eV. Esta situación implicaría la presencia inicial de estos defectos en la red, sustituidos por N en forma atómica o molecular (N₂) mediante los tratamientos en atmósferas de N₂, inhibiendo de este modo la emisión roja (1.80 eV). Estos resultados indicarían la existencia de un proceso competitivo entre el Ti y el N, apoyado por los resultados de EDX, según los que el porcentaje de Ti+N se mantiene constante entre las diferentes estructuras.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

6.1. CONCLUSIONES

En este último capítulo se exponen las principales conclusiones extraídas de las investigaciones desarrolladas en la presente tesis doctoral.

1. Mediante tratamientos de sinterizado realizados en una atmósfera estática se han elaborado diferentes muestras de SnO_2 , algunas de las cuales se han sometido a un segundo tratamiento posterior con el que investigar la evolución de sus propiedades y su morfología. Las propiedades estructurales, eléctricas y de luminiscencia de las muestras se han analizado en función de los diferentes parámetros que definen el proceso de sinterizado, mediante técnicas de XRD, SEM, TEM, CL, REBIC y medidas de resistividad.

- Los granos que conforman la superficie de las muestras aumentan gradualmente de tamaño al elevar la temperatura a la que se desarrolla el tratamiento de sinterizado. Durante esta evolución morfológica, compuesta por dos etapas diferenciadas, los granos modifican su apariencia externa comenzando a facetarse y conformar microestructuras poliédricas cristalinas. El proceso de evolución estructural culmina a 1500 °C con la aparición en el interior de las muestras de cristales de elevado tamaño y geometría bien definida. Durante este proceso, que conlleva un progresivo aumento de resistividad, las muestras mantienen la cristalización inicial tipo rutilo.
- La señal de catodoluminiscencia del SnO₂ está compuesta principalmente por tres bandas de emisión centradas en 1.94 eV (*banda naranja*), 2.25 eV (*banda verde*) y 2.58 eV (*banda azul*). Hemos asociado la banda naranja (1.94 eV) con la existencia de centros profundos, de elevada probabilidad de recombinación radiativa pero fácilmente saturables, relacionados con la presencia de vacantes de oxígeno en la superficie. Por su parte, la emisión azul (2.58 eV), se asocia con transiciones de menor probabilidad de recombinación, relacionadas con defectos intrínsecos estequiométricos o estructurales, presentes principalmente en el material masivo. La emisión verde (2.24 eV) de mayor energía de activación, se asocia a las fronteras de grano y a la presencia de cristales de elevado tamaño.
- Mediante imágenes de CL, hemos comprobado experimentalmente, por primera vez, que las fronteras de grano aparecen marcadamente luminiscentes. La emisión verde asociada a estas fronteras está relacionada con la presencia de defectos y especies iónicas de oxígeno adsorbido, por lo que este contraste se reduce mediante tratamientos oxidantes debido a mecanismos reactivos y procesos de difusión.
- Según nuestros resultados, la evolución del contraste REBIC en función de la temperatura y la densidad de excitación, así como el contraste pico-valle inducido en las fronteras de grano mediante tratamientos oxidantes, se explica mediante la presencia en estas regiones de defectos eléctricamente activos, cargados negativamente. Estos defectos, cuya energía de activación es de 60 meV, están relacionados con la adsorción de especies iónicas de oxígeno (O⁻, O₂⁻) responsables de la aparición de un nivel poco profundo en el intervalo de energías prohibidas del SnO₂, junto a una barrera de potencial de 0.13 eV asociada a las fronteras de grano.

- Los tratamientos de sinterizado realizados a temperaturas elevadas o en presencia de atmósferas oxidantes provocan una progresiva disminución en la movilidad de portadores así como en la concentración de las vacantes de oxígeno, principales responsables de la conductividad del material. Por lo tanto la resistividad superficial de las muestras de SnO_2 adquiere valores crecientes desde 10^3 a $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$.

2. El estudio estructural de elevada resolución, así como el análisis a escala nanométrica de la evolución de las propiedades eléctricas en superficie de las muestras de SnO_2 , se ha llevado a cabo mediante técnicas de microscopía y espectroscopia de campo próximo (STS-STM, AFM y SSRM). Este estudio permite establecer una correlación entre las propiedades de la superficie y las del material masivo.

- Las imágenes de STM y AFM, revelan una superficie compuesta por estructuras nanométricas granulares y escalonadas. Esta morfología, así como su evolución con los tratamientos oxidantes, puede explicarse mediante procesos de oxidación y reconstrucción superficial activados térmicamente.
- Los resultados de STS-STM demuestran que la superficie reactiva del SnO_2 presenta una conductividad tipo p, contraria a la tipo n del material masivo, debido a la elevada presencia de estados aceptores en superficie cuyos principales, pero no únicos responsables, corresponden a especies iónicas de oxígeno quimiadsorbido. Estos estados generan un doblado de bandas, junto a un consecuente desplazamiento del nivel de Fermi. El intervalo de energías prohibidas en superficie es significativamente inferior al correspondiente al material masivo (3.6 eV), siendo estos valores menores en las fronteras que en el interior de los granos.

3. Las micro- y nanoestructuras alargadas de SnO_2 analizadas en este trabajo se han crecido empleando un método original de evaporación-solidificación, en el que la muestra actúa a la vez como fuente y sustrato. La evolución morfológica, así como las propiedades de estas estructuras micro- y nanométricas obtenidas mediante tratamientos simples, dobles y escalonados se han analizado mediante técnicas de XRD, SEM, AFM y CL. Este estudio permite identificar y analizar las nuevas propiedades representativas de estas estructuras, en relación con las de la superficie y el material masivo.

- Hemos conseguido crecer micro- y nanoestructuras alargadas de SnO_2 en forma de varillas y tubos, de un modo controlado y reproducible. Nuestros resultados confirman que el flujo de gas circulando sobre la superficie de las muestras es un factor imprescindible en la consecución del crecimiento cristalino. El proceso de crecimiento comienza a 1300 °C. Si bien a 1400 °C aparecen fundamentalmente estructuras tubulares, al elevar la temperatura hasta 1500 °C éstas desaparecen progresivamente dando lugar al crecimiento de microvarillas.
- Los microtubos de SnO_2 presentan un amplio rango de tamaños, manteniendo en todo caso una sección rectangular y caras laterales uniformes. No tenemos constancia de trabajos anteriores que consigan generar estructuras tubulares con estas características en gran concentración. Los tubos están orientados en la dirección [101], mientras que las superficies con mayor probabilidad de conformar las caras laterales corresponden a los planos (010) y (10-1).
- Nuestros resultados confirman que la morfología externa de las caras laterales de los tubos analizados difiere de la interna. Sin embargo existe un proceso de crecimiento análogo entre ambas superficies que comienza con el desarrollo de nanoestructuras unidimensionales orientadas que posteriormente se unen conformando terrazas bidimensionales. El flujo afecta más directamente a las caras externas, facilitando de este modo los procesos de difusión superficial, que favorecen el desarrollo de superficies más uniformes. En el interior se observa una disposición más compleja, compuesta por nanoagujas y nanoescalones, que corresponde a las etapas iniciales del proceso mediante el que los tubos se completan progresivamente desde el interior.
- Las micro- y nanoestructuras crecidas mediante este método presentan una señal de CL considerablemente más intensa que la relativa al resto de la superficie. En el caso de las varillas generadas a 1500 °C domina la emisión verde (2.25 eV), mientras que en caso de los tubos crecidos a 1400 °C aparecen además la banda naranja (1.94 eV) y la azul (2.58 eV). Nuestros resultados confirman que estos tubos se comportan como “microlinternas”, al presentar su interior una elevada intensidad luminiscente, dominada básicamente por la emisión azul (2.58 eV).

- Mediante tratamientos dobles y escalonados hemos conseguido promover el crecimiento bidimensional en lugar del unidimensional característico de los tratamientos simples. En este caso la existencia de un sustrato previo orientado condiciona la cinética y efectividad de los mecanismos de crecimiento y por tanto la morfología resultante. Hemos comprobado que los microtubos soportan un segundo tratamiento a 1400 °C, sin modificar significativamente su apariencia externa.
- En el caso de realizar tratamientos dobles, mediante el segundo ciclo en flujo de argón se recupera y multiplica la emisión naranja, que no aparecía inicialmente. Por lo tanto hemos conseguido realizar recubrimientos epitaxiales capaces de modificar las características luminiscentes originales del material.

4. Hemos crecido micro- y nanoestructuras alargadas de TiO₂ (rutilo) mediante tratamientos en atmósferas dinámicas. La caracterización estructural y de luminiscencia se ha llevado a cabo mediante técnicas de XRD, SEM y CL.

- Los tratamientos simples desarrollados a 1500 °C a partir de TiO₂ (rutilo) generan el crecimiento de granos parcialmente facetados, así como de estructuras cristalinas alargadas. Además, mediante tratamientos dobles y escalonados hemos conseguido crecer numerosas estructuras piramidales en las que el crecimiento se desarrolla en espiral. Estas estructuras escalonadas aparecen culminadas por islas poligonales submicrométricas que corresponden a puntos de nucleación termodinámicamente favorables al crecimiento cristalino de estructuras en forma de microvarillas.
- Hemos observado tres emisiones básicas relacionadas con estas micro- y nanoestructuras de TiO₂. La emisión visible centrada en 2.40 eV, resulta de la convolución de tres bandas centradas en 2.19 eV, 2.30 eV y 2.55 eV, relacionadas con la presencia de vacantes de oxígeno y la existencia de trampas poco profundas creadas por defectos superficiales. La emisión próxima al infrarrojo, centrada en 1.52 eV, se asocia con la presencia de iones Ti³⁺ en posiciones intersticiales en la red. Los tratamientos responsables del crecimiento de micro- y nanoestructuras alargadas de TiO₂ conllevan la aparición de una nueva emisión (1.80 eV), de la que no existen referencias previas.

5. Finalmente hemos elaborado muestras de TiO_2 (rutilo) crecidas a partir de polvo de TiN. La caracterización química, morfológica y de luminiscencia se ha llevado a cabo mediante técnicas de XRD, EDX, SEM y CL, lo que ha permitido identificar la presencia de nitrógeno en las nanoestructuras, así como analizar las variaciones inducidas en sus propiedades.

- Al emplear TiN como material precursor hemos logrado reducir hasta 800 °C la temperatura necesaria para crecer estructuras alargadas de TiO_2 (rutilo) en forma de nanohilos y nanoagujas. La eficacia del proceso de síntesis aumenta al incluir una etapa inicial adicional a menor temperatura. Al prolongar el tiempo durante el que se desarrolla el tratamiento se generan además nanovarillas y nanoplacas. Nuestros resultados de EDX confirman que el proceso de oxidación del TiN comienza a 700 °C, mediante la pérdida de nitrógeno y la progresiva incorporación de oxígeno.
- El nitrógeno proveniente del TiN empleado como precursor, aparece como impureza en torno al 6.3 % atómico, en las nanoestructuras de TiO_2 resultantes. Este nitrógeno se incorpora a la red, sin generar la formación de aleaciones ni compuestos ternarios intermedios, como así demuestran los resultados obtenidos mediante técnicas de XRD y EDX. Tampoco se ha detectado la presencia de aglomerados de TiN. Los resultados de EDX confirman que el porcentaje de Ti+N se mantiene prácticamente constante entre las diferentes estructuras, lo que sugiere la existencia de un proceso competitivo entre estos dos elementos que apoyaría la incorporación del N en posición sustitucional en la subred de Ti.
- Estas nanoestructuras de TiO_2 dopado con N, presentan nuevas emisiones de CL respecto a las características del TiO_2 sin dopar. En la región cercana al infrarrojo aparece una emisión centrada en 1.57 eV, de la que no existen referencias previas, que hemos relacionado con la alteración que la presencia de nitrógeno provoca en el entorno cristalino de los intersticiales de Ti^{3+} . En la región de elevadas energías aparecen otras dos nuevas contribuciones. La primera, centrada en 2.94 eV, se ha asociado con transiciones cercanas al borde de banda que implican la existencia de procesos excitónicos, mientras que la centrada en 3.26 eV, superior al borde de banda del TiO_2 , conllevaría la aparición de fenómenos de confinamiento cuántico.

6.2. CONCLUSIONS

The main conclusions inferred from the results analyzed in this work, are reported in this last chapter.

1. Tin oxide samples have been fabricated by simple or double sintering treatments, under different conditions. Structural, electrical and luminescent properties have been studied as a function of the parameters of the sintering treatment, by means of several techniques of characterization such as XRD, SEM, TEM, CL, REBIC and electrical measurements.

- The grains appeared on the samples surface, grow bigger as the sintering temperature is increased. Furthermore these grains acquire a faceted appearance, during the morphological evolution process which implies two different stages. Well geometrical big sized crystals appear at the end of this process, at 1500 °C. During this process in which the resistivity increases progressively, samples exhibit rutile crystallization
- The SnO₂ cathodoluminescence signal is formed by three main emission bands centered at 1.94 eV (*orange band*), 2.25 eV (*green band*) and 2.58 eV (*blue band*). The orange band (1.94 eV) has been associated to deep levels due to the presence of oxygen vacancies at the surface, with high radiative recombination probability. The blue emission (2.58 eV) is related to low recombination probability transitions, which can be associated to stoichiometric or structural intrinsic defects, mainly present in the bulk. The green emission (2.25 eV), with a high activation energy, arises with the appearance of big SnO₂ crystals at high sintering temperatures.
- Grain boundaries appear luminescent, as confirmed by our CL images. The green emission related to this CL signal, is associated to adsorbed oxygen species, so that the CL contrast decreases with treatments carried out under oxidation conditions, due to reactive mechanisms and oxygen diffusion processes.

- The evolution of the REBIC contrast as a function of the temperature and the excitation density, as well as the appearance of the *peak and trough* contrast induced in the grain boundaries, can be explained taking into account the presence of negatively charged active defects in these regions. These defects, with an estimated activation energy of 60 meV, create a shallow level in the SnO₂ band gap which can be related to the ionic oxygen species (O⁻, O₂⁻) adsorbed at the grain boundaries, generating as a consequence potential barriers of 0.13 eV high.
- Sintering treatment at high temperature or under an oxygen atmosphere, give rise to a continuous decrease of the carriers mobility and the oxygen vacancies concentration, main responsables of the SnO₂ conductivity. Therefore, during thermal treatments, surface resistivity increases progressively from 10³ to 10⁸ Ω.cm.

2. The high resolution structural characterization, as well as the nanometric study of the electrical properties of the sample surface, have been developed using microscopy and spectroscopy near field techniques (STS-STM, AFM and SSRM). A correlation between surface and bulk properties can be inferred from this study.

- STM and AFM images reveal a surface formed by granular and terraced nanometric structures. This morphology, as well as its evolution with treatments under oxidation conditions, can be explained attending to the existence of thermally activated oxidation and surface reconstruction processes.
- As confirmed by our STS-STM results, SnO₂ surface presents a p-type conductivity, contrary to the n-type corresponding to the bulk. This can be explained due to the high concentration of surface acceptors states, mainly associated to chemisorbed oxygen (O₂⁻, O⁻). These states are responsible of the band bending and the Fermi level displacement. The surface band gap in the grain boundaries is lower than in the grains, but always lesser than the bulk one (3.6 eV).

3. In this work, elongated micro- and nanostructures of SnO₂ have been grown by an original vapor-solid process, in which the sample acts as source and as a substrate. The morphology, as well as the different properties of these structures fabricated by simple, double or two-steps treatments, have been characterized by means of XRD, SEM, AFM and CL techniques. This study leads to the identification and analysis of new properties, as compared to those of the surface or the bulk.

- We are able to grow elongated micro- and nanostructures of SnO₂, in forms of tubes and rods. The presence of a gas flowing over the sample surface has been demonstrated to be essential in the subsequent crystalline growth process, starting at 1300 °C. Treatments at 1400 °C, generate tubes, however increasing the temperature at 1500 °C leads to the grow of rods.
- SnO₂ microtubes have been grown in a broad range of sizes, but always with a rectangular section and well formed lateral faces. As far as we know, there are no previous works that reported the fabrication of these well defined elongated structures in such a high concentration. SnO₂ tubes are oriented on the [101] direction, with lateral faces corresponding to (010) and (10-1) planes.
- As confirmed by our results, the external appearance of the tubes lateral faces differs from the inner one. However, both surfaces exhibit a similar growth behaviour, initiated with the appearance of well oriented one dimensional nanostructures. The gas flow interacts directly with the external faces, which leads to a more homogeneous appearance due to the enhanced surface diffusion process. The inner surfaces show a more complex appearance with nanoneddles and nanoterraces, which conform the initial stages of the growth process by which tubes get completed from inside.
- Cathodoluminescence signal of the micro- and nanostructuras grown by the vapor-solid process, shows an intensity higher than on the surface. The green emission (2.25 eV) is associated to the rods appeared at 1500 °C. Tubes grown at 1400 °C, show also the orange (1.94 eV) and blue (2.58 eV) bands. The high intense blue

emission arising from the inner part of the tubes, makes them behave as “microlamps”.

- We have confirmed that the grow of two-dimensional structures instead of the one dimensional ones, is favoured when using double or two-steps treatments. The kinetic of the growth process, and the final morphology, is determined by the presence of the initial orientated substrate. Tubes are able to support a second treatment at temperatures up to 1400 °C, without modifying their initial external appearance.
- Double treatments, with a second step under argon flow, can recover and intensify the orange emisión (1.94 eV), non observed ab initio. In this way, we have demonstrated how to develop apitaxial coatings capable to modify tin oxide luminescent properties.

4. TiO₂ (rutile) elongated micro- and nanostructures have been grown by the vapor-solid process, and characterized using XRD, SEM and CL techniques.

- Simple treatments at 1500 °C, starting from TiO₂ (rutile), lead to the grow of grains with a faceted appearance and also elongated crystalline microstructures. Moreover pyramidal structures, conformed by 100 nm high terraces, are grown by double or two-steps treatments. Polygonal submicrometric islands appear at the top of these pyramidal structures. We confirmed that the grow of rods is thermodynamically favoured in these regions.
- TiO₂ micro- and nanostructures present diverse cathodoluminescence emissions. The visible one, centered at 2.40 eV, is composed by three bands at 2.19 eV, 2.30 eV and 2.55 eV, related to the presence of oxygen vacancies and shallow traps due to surface defects. The near infrared emission (1.52 eV) is associated to interstitial Ti³⁺. A new emission centered at 1.80 eV, non related before, has been also observed .

5. Finally, TiO_2 micro- and nanostructures have been grown from TiN powder. The characterization carried out by XRD, EDX, SEM and CL, allows the detection of nitrogen in the resulting structures, as well as the study of the induced variations in their properties as compared to the pure TiO_2 ones.

- Using TiN as a starting material results in a decrease of the temperature needed to grow micro- and nanostructures by this vapor-solid method. The concentration of the resulting TiO_2 (rutile) nanoneedles and nanowires is higher if an initial step at lower temperature is included. By using longer treatments, nanorods or nanosheets are also grown. TiN oxidation process starts from the surface at 700 °C, by desorbing N and incorporating oxygen progressively, as confirmed by our EDX results.
- Nitrogen from the starting TiN, appears as an impurity in a 6.3 % atomic, in the final TiO_2 nanostructures. The substitutional or interstitial nitrogen does not generate alloys or oxynitrides, as confirmed by our EDX, XRD results. TiN clusters have not been detected either. The Ti+N content remains approximately constant, which suggests the presence of a competitive process between Ti and N during the incorporation of nitrogen.
- New cathodoluminescence emissions have been detected in the nitrogen doped TiO_2 nanostructures grown from TiN. In the near infrared region appears a new band centered at 1.57 eV, non related before, which has been associated to the distorted ionic environment of Ti^{3+} interstitials, due to the N atoms. In the high energy region, two more emissions have been recorded. One first at 2.94 eV, related to near band edge transitions, due to excitonic process. A second one at 3.26 eV, higher than TiO_2 the band gap, could be explained by quantum confinements effects.

REFERENCIAS

- [1] JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) 41-1445 (1997).
- [2] A.A. Bolzan, C. Fong, B.J. Kennedy y C.J. Howard, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* **53**, 373 (1997).
- [3] J.F. Wagner, *Science* **300**, 1245 (2003).
- [4] R.E. Presley, C.L. Munsee, C.H. Park, D. Hong, J.F. Wager y D.A. Keszler. *J. Phys. D* **37**, 2810 (2004).
- [5] C. Kiliç y A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 095501 (2002).
- [6] M.J. Muller y M.E. Warwick. *J. Catal.* **29**, 441 (1973).
- [7] P.W. Park, H.H. Kung, D.W. Kim y M.C. Kung. *J. Catal.* **184**, 440 (1999).
- [8] D.S. Ginley y C. Bright. *MRS. Bull.* **25**, 15 (2000).
- [9] D.J. Sirbulu, M. Law, H. Yan y P. Yang. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 15190 (2005).
- [10] L.S. Dubrovinsky, N.A. Dubinskaya, V. Swamy, J. Mun. mais R. Ahuja, B. Holm y B. Johansson. *Nature* **410**, 653 (2001).
- [11] JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) Card No. 21-1276, Rutile TiO₂.
- [12] J. Pascual, J. Camassel y M. Mathieu. *Phys. Rev. B* **18**, 5606 (1978).
- [13] A. Fujishima y K. Honda. *Nature* **238**, 37 (1972).
- [14] A. Mills, H.R. Davies y D. Worsley. *Chem. Soc. Rev.* **22**, 417 (1993).
- [15] P.C. Maness, S. Smolinski y W.A. Jacoby. *Appl. Environ. Microbiol.* **65**, 4094 (1999).
- [16] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg y A. Heller. *J. Mater. Res.* **10**, 2842 (1995).
- [17] I. Poulos, P. Spathis y P. Tsoumparides. *J. Environ. Sci. Health.* **34**, 1455 (1999).
- [18] R. Cai, K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota y A. Fujishima. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 1268 (1991).
- [19] A. Fujishima, R. Cai, K. Hashimoto, H. Sakai y Y. Kubota. *Trace Met. Environ.* **3** 193 (1993)

- [20] H.Sakai, R.Baba, K.Hashimoto, Y.Kubota y A.Fujishima. *Chem. Lett.* **3** 185 (1995)
- [21] H.Selhofer. *Vacuum Thin Film.* **15** (1999).
- [22] Y.Matsumoto, T.Shono, T.Hasegawa, T.Fukumura, M.Kawasaki, P.Ahmet, T.Chikyow, S.Koshihara y H. Koinuma. *Science* **291**, 854 (2001).
- [23] J.R.Zambrano, J.Andres, A.Beltrán, F.R.Sensato, E.R.Leite, F.M.L.G.Stamato y E. Longo. *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 625 (1997).
- [24] E.Garfunkel y E.Gusev. A.Vul (Eds). *Fundamental Aspects of Ultrathin Dielectrics on Si-based Devices, NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht* (1998).
- [25] M.Lanata, M.Cherchi, A.Zapettini, S.M.Pietralunga y M-Martinelli. *Opt. Mater.* **17**, 11 (2001).
- [26] B.T.Holland, C.F.Blanford y A.Stein. *Science* **281**, 538 (1998).
- [27] M.Gratzel. *Nature* **414**, 338 (2001).
- [28] R.W.Siegel, *Mater. Sci. Eng. B* **19**, 37 (1993).
- [29] C.B.Ng, L.S.Schadler y R.W. Siegel. *Nanostructured Materials*, **12**, 507 (1999).
- [30] L.Lu, M.L.Sui y K.Lu, *Science*, **287**, 1463 (2000).
- [31] G.K.Mor, O.K.Varghese, M.Paulose, K.Shankar y C.A.Grimes. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 2011 (2006).
- [32] Y. Wang, J.F. Jiang y Q.Y.Cai. *Physics Letters A* **351**, 338 (2006).
- [33] S. Noda, K.Tomoda, N.Yamamoto y A.Chutinan. *Science* **289**, 604 (2000).
- [34] M.H.Huang, S.Mao, H.Feick, H.Q.Yan, Y.Y.Wu, H.Kind, E.Webwe, R.Russo y P.D.Yang. *Science* **292**, 1897 (2001).
- [35] J.F.Wang, M.S.Gudiksen, X.F.Duan, Y.Cui y C.M.Lieber. *Science* **293**, 1455 (2001).
- [36] M.S.Gudiksen, L.J.Lauhon, J.Wang, D.C.Smith y C.M.Lieber. *Nature* **415**, 617 (2002).
- [37] Y. Huang, X.F.Duan, Y.Cui, L.J.Lauhon, K.H.Kim y C.M.Lieber. *Science* **294**, 1313 (2001).
- [38] F.Quian, Y.Li, S.Gradccak, D.Wang, C.J.Barrelet y C.M.Lieber. *Nano Lett.* **4**, 1975 (2004).
- [39] E.Nogales, B.Méndez y J. Piqueras. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 113112 (2005).
- [40] J.Grym, P.Fernández y J.Piqueras. *Nanotechnology* **16**, 93 (2005).
- [41] P.Hidalgo, B.Méndez y J.Piqueras. *Nanotechnology* **16**, 2521 (2005).
- [42] D.A.Magdas, A.Cremades y J.Piqueras. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 113107 (2006).

- [43] R.S.Wagner y W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964).
- [44] H.I.Liu, N.I.Maluf y R.F.W.Pease, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 2846 (1992).
- [45] T.Ono, H.Sayito y M.Esashi, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1852 (1997).
- [46] F.Paraguay-Delgado, W.Antúnez-Flores, M.Miki-Yoshida, A.Aguilar-Elguezabal, P.Santiago, R.Díaz y J.A.Ascencio. *Nanotechnology* **16**, 688 (2005).
- [47] C.Guo, M.Cao y C.Hu. *Inorganic Chem. Comm.* **7**, 929 (2004).
- [48] C.Xu, X.Zhao, S.Liu y G.Wang. *Solid State Communications* **125**, 301 (2003).
- [49] A.M.Morales y C.M.Lieber, *Science* **279**, 208 (1998).
- [50] Y.F.Zhang, Y.H.Tang, N.Wang, D.P.Yu, C.S.Lee, I.Bello y S.T.Lee, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1835 (1998).
- [51] Y.Sun, G.M. Fuge y M.N.R.Ashfold. *Superlattices and Microstructures*. **39**, 33 (2006).
- [52] T. Okada, B.H. Agung y Y.Nakata. *Appl. Phys. A.* **79**, 1417 (2004).
- [53] P.Yang y C.M.Lieber, *J. Mater. Res.* **12**, 2981 (1997).
- [54] Knoll M. Z. *Tech. Physik* **11**, 467 (1935).
- [55] K. Kanaya y S. Okayama. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **5**, 1727 (1972).
- [56] B.G. Yacobi y D.B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solid*. Plenum Press, New York (1990).
- [57] D.B. Holt *Scanning* **22**, 28 (2000).
- [58] Ruska E. *Z.Physik* **78**, 318 (1934).
- [59] F.Wenner, *Bur. Stand.(U.S) Bull*, **12**, 469-478 (1915).
- [60] L.B.Valdes, *Proc. IRE* **42**, 420-427 (1954).
- [61] L.J. van der Pauw, *Philips Tech. Rev.* **20**, 220 (1959).
- [62] I.Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 464 (1960).
- [63] G.Binning, H.Rohrer, Ch. Gerber y E.Weibel. *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- [64] J.G.Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [65] J.Tersoff y D.R.Hamann. *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [66] J.A. Stroscio,R.M. Feenstra y A.P. Fein. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2579 (1986).
- [67] R.J. Hamers, R.M. Tromp y J.E. Demuth. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1972 (1986).
- [68] C.Díaz-Guerra, *Tesis doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1999).
- [69] G.Binnig y C.F.Quate y Ch.Gerber. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [70] Y.Martin, C.C.Williams y H.K.Wickramasinghe. *J. Appl. Phys.* **61**, 4723 (1987).
- [71] T.R.Albrecht, P.Grüter, D.Horne y D.Rugar. *J. Appl. Phys.* **69**, 668 (1991).
- [72] F.J.Giessibl, *Science* **267**, 68 (1995).

- [73] R.García y R.Pérez. *Surf. Sci. Reports* **47**, 197 (2002).
- [74] P.Eyben, M.Xu, N.Duhayon, T.Clarysse, S.Callewaert y W.Vandervost. *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 471, (2002).
- [75] <http://webmail.com>
- [76] J.A. Marley y T.C. MacAvoy. *J. Appl. Phys.* **32**, 2504 (1961).
- [77] C.C. Koch. *Nanostructured Materials*. **9**, 13 (1997).
- [78] C.C. Koch. *Nanostructured Materials* **2**, 109 (1993).
- [79] Ü. Kersen. *Appl. Phys. A (Materials Science & Processing)* **75**, 559, (2002)
- [80] B.E.Warren, *X-ray Diffraction*, Dover New York (1990).
- [81] E.J.H. Lee, C. Ribeiro, T.R. Giralddi, E.Longo y E.R.Leite. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1745 (2004).
- [82] G. Korotcenkov, V. Brinzari, M. Ivanov, A. Cerneavschi, J. Rodríguez, A.Cirera, A.Cornet y J. Morante. *Thin Solid Films* **479**, 38 (2003).
- [83] C.H. Shek y J.K. Lai. *Journal of Phys. & Chem. of Solids* **60**, 189 (1999).
- [84] A.L. Dawar y J.C.Joshi. *Journal of Mat. Science* **19**, 1 (1989).
- [85] A. Beltrán, J. Andrés, E. Longo y E.R. Leite. *Appl. Phys. Letters* **83**, 635 (2003).
- [86] G. Korotcenkov. *Sensors & Actuators B*. **107**, 209 (2005).
- [87] G. Korotcenkov, A.Cornet, E. Rossinyol, J. Arbiol, V. Brinzari y Y. Blinov. *Thin Solid Films* **471**, 310 (2005).
- [88] D. Reidal Dordrecht. *Morphology of Crystals*. Terra Science Tokyo, Japan,I. Sunagawa ed. (1990).
- [89] H. Giefers, F. Porsch y G. Wortmann. *Solid State Ionics*. **176**, 1327 (2005).
- [90] M.Y. Huh, S.H. Kim, J.P.Ahn, J.K. Park y B.K. Kim. *Nanostructured Materials* **11**, 211 (1999).
- [91] F. Kawamura, I.Yasui, M.Kamei y I.Sunagneva. *J. American Ceramic Soc.* **84**, 1134 (2001).
- [92] C.C.Klick y J.H.Schulman. *Sol. Stat. Phys.* **5**, 97 (1957).
- [93] C.Díaz-Guerra, A.Montone, J. Piqueras y F.Cardellini. *Semic. Sci. and Technol.* **17**, 77 (2002).
- [94] E.Nogales, A.Montone, F.Cardellini, B.Méndez y J.Piqueras. *Semic. Sci. and Technol.* **17**, 1267 (2002).
- [95] A.Urbieta. *Tesis doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (2003).
- [96] A.Urbieta, P.Fernández, Ch.Hardalov, J.Piqueras y T.Sekiguchi. *Materials Science & Engineering B*. **91-92**, 345 (2002).

- [97] D.F. Crabtree. *J. Phys. D.* **7**, L17 (1974).
- [98] J.P.Fillard, J.Gasiot, M. de Murcia y T.T.Quyuh. *Phys.Stat. Sol (a)* **9**, K169 (1972).
- [99] J.P.Fillard y M. de Murcia. *Phys. Stat. Sol. (a)* **30**, 279 (1975).
- [100] S.S. Chang y D.K. Park. *Mat. Science & Eng. B* **95**, 55 (2002).
- [101] D.F. Crabtree. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8**, 107 (1975).
- [102] D.Cai, Y.Su, Y.Chen, J.Jiang, Z.He y L.Chen. *Materials Letters* **59**, 1984 (2005).
- [103] D.F.Cox, T.B.Fryberger y S.Semancik. *Phys. Rev. B.* **38**, 2072 (1988).
- [104] S. Samson y C.G.Fonstad. *J. Appl. Phys.* **44**, 4618 (1973).
- [105] J. Oviedo y M.J. Gillan. *Surface Science* **467**, 35 (2000).
- [106] J.M.Themlin, R.Sporken, J.Darville, J.M.Gilles y R.L.Johnsin. *Phys. Rev. B.* **42**, 11914 (1990).
- [107] P.A.Cox, R.C. Egdell, C. Harding, W.R. Patterson y P.J. Tavener. *Surface Science* **123**, 179 (1982).
- [108] W. Wang y K. Liao. *Thin Solid Films* **195**, 193 (1991).
- [109] A.F.Carroll y L.H. Slack. *Journal of Electrochem. Soc.* **123**, 1889 (1976).
- [110] P.R.Bueno, E.R.Leite, M.M.Oliveira, M.O.Orlandi y E.Longo. *Appl. Phys. Letters* **79**, 48 (2001).
- [111] S.C. Chang. *J. Vac. Technol.* **17**, 366 (1980).
- [112] S.S. Chang, S.O. Yoon y H.J. Park. *Ceramics International* **31**, 405 (2005).
- [113] M.A.Ponce, M.S.Castro y C.M. Aldao. *Mat. Sci. & Engineering B* **111**, 14 (2004).
- [114] B. Kamp, R. Merkle y J Maier. *Sensors & Actuators B.* **77**, 534 (2001).
- [115] P.R.Bueno, M.R. de Cassia-Santos, E.R. Leite y E. Longo. *J. Appl. Phys.* **88**, 6545 (2000).
- [116] F. Stucki y F. Greuter. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 446 (1990).
- [117] U.Pulkkinen, T.T.Rantala, T.S.Rantala y V.Lantto. *Journal of Molecular Catálisis A: Chemical* **166**, 15 (2001).
- [118] F.R.Sensato, R.Custódio, M.Calatayud, A.Beltrán, J. Andrés, J.R.Sambrano y E. Longo. *Surf. Science* **511**, 408 (2002).
- [119] J. Szuber y G. Czempik. *Vacuum* **48**, 289 (1997).
- [120] R.Radoi, P.Fernández, J.Piqueras, M.S.Wiggins y J.Solis. *Nanotechnology* **14**, 794 (2003).
- [121] F.Gu, S.F.Wang, C.F.Song, M.K.Lü, Y.X.Qi, G.J.Zhou, D.Xu y D.R.Yuan. *Chem. Phys. Lett.* **372**, 451 (2003).
- [122] A. Cremades y J. Piqueras. *J. Appl. Phys.* **85**, 1438 (1999).

- [123] C. Díaz-Guerra y J. Piqueras. *J. Appl. Phys.* **86**, 1874 (1999).
- [124] M.Herrera Zaldívar, P. Fernández y J. Piqueras. *J. Appl. Phys.* **90**, 1058 (2001).
- [125] E. Ziegler, W. Siegel, H. Blumtritt y O. Breitenstein. *Phys. Stat. Solidi (a)* **72**, 593 (1982).
- [126] S.Pandelov, W.Seifert, M.Kittler y J.Reif. *J.Phys.: Condens.Matter.* **14**, 13161 (2002).
- [127] J. Palm. *J. Appl. Phys.* **74**, 1169 (1993).
- [128] W. Schockley y W.T. Read. *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952).
- [129] P.R.Bueno, S.A.Pianaro, E.C.Pereira, L.O.S.Bulhoes, E.Longo y J.A.Varela. *J. Appl. Phys.* **84**, 3700 (1998).
- [130] G. Blaustein, M.S. Castro y C.M. Aldao. *Sens. & Actuators B* **55**, 33 (1999).
- [131] J. Maier y W. Göpel. *Journal of Solid State Chem.* **72**, 293 (1988).
- [132] P.R. Dunstan, T.G.G. Maffeis, M.P. Ackland, G.T. Owen y S.P. Wilks. *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, S3095 (2003).
- [133] J.E. Domínguez, L. Fu y X.Q. Pan. *Appl. Phys. Letters* **79**, 614 (2001).
- [134] M.S.Castro, M.P.Suárez y C.M.Aldao. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 111 (2001).
- [135] M. Kittler y W. Seifert. *Phys. Stat. Solidi (a)* **138**, 687 (1993).
- [136] M.C. Kim, K.H. Song y J. Park. *J. Mater. Res.* **8**, 1368 (1993).
- [137] M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi y T. Seiyama. *J. Appl. Chem.* **85**, 4125 (1981).
- [138] E. de Frèsart, J.Darville, J.M.Gilles. *Surf. Sci.* **126**, 5181 (1983).
- [139] M.A.Ponce, C.M. Aldao y M.S. Castro. *Journal of the European Ceramic Society* **23**, 2105 (2003).
- [140] M.K. Paria y H.S. Maiti. *J. Materials Science* **18**, 2101 (1983).
- [141] C.G. Fonstad y R.H. Rediker. *J. Appl. Phys.* **42**, 2911 (1971).
- [142] J.Arbiol, P.Gorostiza, A.Cirera, A.Cornet y J.R.Morente. *Sensors and Actuators B* **78**, 57 (2001)
- [143] F.H.Jones, R.Dixon, J.S.Foord, R.G.Egdell y J.B.Pethica. *Surf. Sci.* **376**, 367 (1997).
- [144] M. Sinner-Hettenbach, M.Göthelid, J.Weissenrieder, H.Von Schenck, T.Weiß, N. Barsan y U. Weimar. *Surf. Sci.* **477**, 50 (2001).
- [145] C.L.Pang, S.A.Haycock, H.Raza, P.J.Moller y G.Thornton. *Phys. Rev. B.* **62**, 7775 (2000).
- [146] S.M.Sze, J. Wiley & Sons. New York *Physics of Semiconductor Devices.* (1981)

- [147] *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. H. Lüth, Springer-Verlag Berlín Heidelberg, Berlín (1995).
- [148] T.G.G. Maffeis, G.T. Owen, C. Malagú, G. Martinelli, M.K. Kennedy, F.E. Kruis y S.P. Wilks. *Surf. Sci.* **550**, 21 (2004).
- [149] V.A. Gercher y D.F. Cox. *Surf. Sci.* **322**, 177 (1995).
- [150] C.Malagú, M.C.Carotta, S.Galliera, V.Guidi, T.G.G. Maffeis, G.Martinelli, G.T. Owen y S.P. Wilks. *Sensors and Actuators B* **103**, 50 (2004).
- [151] C.Malagú, V.Guidi, M.C.Carotta y G.Martinelli. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4158 (2004).
- [152] T.K.S. Wong y W.K. Man. *Thin Solid Films* **287**, 45 (1996).
- [153] R.Plugaru, A.Cremades y J.Piqueras. *J.Phys.: Condens.Matter* **16**, S261 (2004).
- [154] X.Q. Pan, L.Fu y J.E. Domínguez. *J. Appl. Phys.* **89**, 6056 (2001).
- [155] C.Malagú, M.C.Carotta, H.Fissan, V.Guidi, M.K.Kennedy, F.E.Kruis, G.Martinelli, T.G.G.Maffeis, G.T.Owen y S.P.Wilks. *Sensors and Actuators B* **100**, 283 (2004).
- [156] S. Kasiviswanathan, V. Srinivas, A.K. Kar, B.K. Mathur y K.L. Chopra. *Solid State Commun.* **101**, 831 (1997).
- [157] T.T.Rantala, T.S.Rantala y V.Lantto. *Mater.Sci. Semicond.Process.* **3**, 103 (2000)
- [158] R.M. Feenstra. *Phys. Rev. B.* **50**, 4561 (1994).
- [159] J.A.Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 11th ed.McGra-Hill, 1973 New York
- [160] Z.R.Dai, J.L.Gole, J.D. Stout y Z.L.Wang, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1274 (2002).
- [161] Y.X.Chen, L.J.Campbell y W.L.Zhou, *J. Crystal Growth* **270**, 505 (2004).
- [162] J.K. Jian, X.L.Chen, W.J.Wang y Y.P.Xu, *App. Phys. A* **76**, 287 (2003).
- [163] Z.Ying, Q.Wan, Z.T.Song y L.Feng. *Nanotechnology* **15**, 1682 (2005).
- [164] Y.J.Ma, F.Zhou, L.Lu y Z.Zhang. *Solid State Communications* **130**, 313 (2004).
- [165] J.Q.Hu, X.L.Ma, N.G.Shang, Z.Y.Xie, N.B.Wong, C.S.Lee y S.T.Lee, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3823 (2002).
- [166] A.Colli, A.Fasoli, S.Hofmann, C.Ducati, J.Robertson y A.C.Ferrari, *Nanotechnology* **17**, 1046 (2006).
- [167] Z.R.Dai, Z.W.Pan y Z.L.Wang, *Solid State Communications* **118**, 351 (2001).
- [168] Z.W.Pan, Z.R.Dai y Z.L.Wang, *Science*, **291**,1947 (2001).
- [169] J-S.Lee, S-K.Sim, B.Min, K.Cho, S. W.Kim y S.Kim. *Journal of Cristal Growth* **267**, 145 (2004).

- [170] J.X.Wang, D.F.Liu, X.Q.Yan, H.J.Yuan, L.J.Ci, Z.P.Zhou, Y.Gao, L.Song, W.Y.Zhou, G.Wang y S.S.Xie. *Solid State Communications* **130**, 89 (2004).
- [171] S.Iijima, *Nature* **354**, 57 (1991).
- [172] R.M.Wang, Y.J.Xing, J.Xu y D.P.Yu, *New Journal of Physics* **5**, 115 (2003).
- [173] R.S.Chen, H.M.Chang, Y.S.Huang, D.S.Tsai, S.Chattopadhyay y K.H.Chen, *J. Crystal Growth* **271**, 105 (2004).
- [174] B.Sun, T.Fan, J.Xu y D.Zhang, *Materials Letters* **59**, 2325 (2005).
- [175] G.Wulff. *Z.Kristallogr. Mineral* **34**, 449 (1901).
- [176] J.Wei, K.Z.Li, H.J.Li, Q.G.Fu y L.Zhang, *Materials Chemistry and Physics* **95**, 140 (2006).
- [177] R.L.Penn y J.F.Banfield, *Science* **281**, 969 (1998).
- [178] M.Batzill y U.Diebold. *Progress in Surface Science* **79**, 47 (2005).
- [179] D.A.Porter y K.E.Easterling. *Phase Transformations in Metals and Alloys* 2nd ed. (UK: Nelson Thornes) p.193 (2001).
- [180] A.K.Jena y M.C.Chaturvedi. *Phase Transformation in Materials*. (Englewood Cliffs, NJ:Prentice-Hall) p.34 (1992).
- [181] W.K.Burton, N.Cabrera y F.C. Frank. *Phil.Trans.R.Soc.* **243**, 299 (1951).
- [182] M.Batzill, J.Kim, D.E.Beck y B.E.Koel, *Phys.Rev B*, **69**, 165403 (2004).
- [183] Bee-Yu Wei, Ming-Chih Hsu, Pi-Guey Su, Hong-Ming Lin, Ren-Jang Wu and Hong-Jen Lai. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **101**, 81 (2004).
- [184] D.Calestani, M.Zha, A.Zappettini, L.Lazzarini, G.Salviati, L.Zanotti y G.Sberveglieri, *Materials Science and Engineering C* **25**, 625 (2005).
- [185] G.Faglia, C.Baratto, G.Sberveglieri, M.Zha y A.Zappettini. *Appl. Phys. Letters*, **86**, 011923 (2005).
- [186] O.K.Varghese, D.Gong, M.Paulose, K.G.Ong, C. Dickley y C.A.Grimes. *Adv. Mater.* **15**, 624 (2003).
- [187] E.G.J.Wijnhoven y W.L.Vos. *Science* **281**, 802 (1998).
- [188] A. Richel, N.P. Johnson y D.W. McComb. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1816 (2000).
- [189] B.D. Ratner, A.S.Hoffman, F.J. Schoen y J.E. Lemons, *Biomaterials Science-An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [190] G.Dagan y M.Tomkiewics. *J.Phys.Chem.* **97**, 12651 (1993).
- [191] O. Regan y M. Grätzel. *Nature* **353**, 737 (1991).
- [192] O. Diwald, T.L.Thompson, T. Zubkov, E.G. Goralski, S.D. Walck y J.T. Yates. *J. Phys. Chem. B* **108**, 6004 (2004).

- [193] J. Sun, L.Gao y Q. Zhang. *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 1677 (2003).
- [194] S.E.Pratsinis y S.Vemury. *Powder Technol.* **88**, 267 (1996).
- [195] gap TiN
- [196] G.Skinner, H.L.Johnston y C. Beckett. *Titanium and its Compounds*, p.21.
Johnston Enterprises, Columbus, Ohio (1940) M.L.Hichman y S.E.Alexandrov.
- [197] M.I.B. Bernardi, E.J.H.Lee, P.N.Lisboa-Filho, E.R.Leite, E.Longo y A.G.Souza. *Cerâmica* **48**, 192 (2002).
- [198] S. Liu y K. Huang. *Solar Energy & Solar Cells (in press)*
- [199] Y.X. Zhang, G.H. Li, Y.X. Jin, Y. Zhang, J.Zhang y L.D. Zhang. *Chemical Physics Letters* **365**, 300 (2002).
- [200] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko y M. Tanemura. *Appl. Surf. Science* **238**, 175 (2004).
- [201] S.D.Burnside, V.Shklover, C.Barbe, P.Comte, F.Arendse, K.Brookes y M.Grätzel. *Chem. Mater.* **10**, 2419 (1998).
- [202] Y.C. Zhu y C.X. Ding. *Nanostruct. Mater.* **11**, 427 (1999).
- [203] M.Iida, T.Sasaki y M.Watanabe. *Chem. Mater.* **10**, 3780 (1998).
- [204] J.M.Wu. H.C.Shih, W.T.Wu, Y.K.Tseng y I.C.Chen. *J. Crystal Growth* **281**, 384 (2005).
- [205] S.K.Pradham, P.J.Reucroft, F.Yang y A.Dozier. *J.Crystal Growth* **256**, 83 (2005)
- [206] T.Kubo, K.Sayama y H.Nozye, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4074 (2006).
- [207] W.Y Lee, P.D. Bristowe, Y Gao y K.L. Merkle. *Philosophical Magazine Letters* **68**, 309 (1993).
- [208] M.Ion, M.Seo, C.Jeong, J.H.Jang y K.S.Jeon. *Chem. Mater.***17**, 6069 (2005).
- [209] Y.L.Li y T.Ishigaki. *Thin Solid Films* **407**, 79 (2002).
- [210] R.Asahi, T.Morikawa, T.Ohwaki, K.Aoki y Y.Tagu. *Science* **293**, 269 (2001).
- [211] A.C. Dupuis, L.Jodin y E.Rouvière. *Applied Surface Science* (2006). *In press*
- [212] M. Wittmer, J.Noser y H.Melchior. *J.Appl. Phys.* **52**, 6659 (1981).
- [213] F.H.Lu, S.P.Feng, H.Y.Chen y J.K.Li. *Thin Solid Films* **375**, 123 (2000).
- [214] N.C.Saha y H.G.Tompkins. *J.Appl.Phys.* **72**, 3072 (1992).
- [215] J.S.Jang, H.G.Kim, S.M.Jin, S.W.Bae, J.H.Jung, B.H.Shon y J.S.Lee. *J. Solid State Chem.* **179**, 1067 (2006).
- [216] Y.C.Hong, C.U.Bang, D.H.Shin y H.S.Uhm. *Chem. Phys. Lett.* **413**, 454 (2005).
- [217] M.C. Yang, T.S.Yang y M.S. Wong. *Thin Solid Films* **469**, 1 (2004).
- [218] A.Fujishima y K.Honda. *Nature* **238**, 37 (1972).

- [219] T.Toyoda, T.Hayakawa y Q.Shen. *Mater. Sci. Eng. B.* **78**, 84 (2000).
- [220] Y.Lei, L.D.Zhang, G.W.Meng, G.H.Li, X.Y.Zhang, C.H.Liang, W.Chen y S.X.Wang. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1125 (2001).
- [221] Y.C.Zhu y C.X.Ding. *J. Solid State Chem.* **145**, 711 (1999).
- [222] R.Sanjines, H.Tang, H. Berger, G.Gozzo, G. Margaritondo y F.Levy. *J. Appl. Phys.* **75**, 2945 (1994).
- [223] A. Rothschild, A.Levakov, Y.Shapira, N.Ashkenasy y Y.Komem. *Surf. Sci.* **532-535**, 496 (2003).
- [224] A.K.Ghosh, R.B.Lauer y P.R. Addiss. *Phys. Rev. B.* **8**, 4842 (1973).
- [225] K.M.Beck, T.Sasaki y N.Koshizaki. *Chem. Phys. Lett.* **301**, 336 (1999).
- [226] I.Fernández, A.Cremades y J.Piqueras. *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 239 (2005).
- [227] F.Montoncello, M.Carotta, B.Cavicchi, M.Ferroni, A.Giberti, V.Guidi, C.Malagú, G.Martinelli y F.Meinardi. *J. Appl. Phys.* **94**, 1501 (2003).
- [228] V.Melnyk, V.Shymanovska, G.Puchkovska, T.Bezrodna y G.Klishevich. *J. Molecular Structure* **744**, 573 (2005).
- [229] L.H.Liang, C.M.Shen, X.P.Chen, W.M.Liu y H.J.Gao, *J. Phys: Condens. Matter*, **16**, 267 (2004).